Studie zur Cyclosilylierung von Bisphenolen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Wolfgang Grüner
aus Solingen

Düsseldorf 1982

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538101_0016

Studie zur Cyclosilylierung von Bisphenolen

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Wolfgang Grüner

aus Solingen

Düsseldorf 1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Die Genehmigung zum Druck der Dissertation wurde vom
Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
Herrn Prof. Dr. H. Möhrle erteilt.

1. Berichterstatter : Prof. Dr. L. Birkofer

2. Berichterstatter : Prof. Dr. G. Wulff

Tag der mündl. Prüfung : 6.12.1982

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Theoretischer Teil	7
2.1	Die cyclisierende Silylierung	7
2.2	Chemische Eigenschaften der Organyl-organyloxysilane	12
2.3	Oligo- {2,2-bis [4-(dimethylsiloxy)-phenyl] -propan} Oligo- {2,2-bis [4-(diphenylsiloxy)-phenyl] -propan}	14
2.4	Oligo- {bis [4-(dimethylsiloxy)-phenyl] -diphenyl-methan} Oligo- {bis [4-(diphenylsiloxy)-phenyl] -diphenyl-methan}	17
2.5	Oligo- {4,4'-bis-(dimethylsiloxy)-diphenyl} Oligo- {4,4'-bis-(diphenylsiloxy)-diphenyl}	19
2.6	Oligo- {1,4-bis {2,2-bis [4-(dimethylsiloxy)-phenyl] -isopropyl} -benzol} Oligo- {1,4-bis {2,2-bis [4-(diphenylsiloxy)-phenyl] -isopropyl} -benzol}	21

2.7 Oligo- {bis [4-(dimethylsiloxy)-
-phenyl] -methan}
Oligo- {bis [4-(diphenylsiloxy)-
-phenyl] -methan} 23

2.8 Oligo- {1,1-bis [4-(dimethylsiloxy)-
-phenyl] -2-methyl-propan}
Oligo- {1,1-bis [4-(diphenylsiloxy)-
-phenyl] -2-methyl-propan} 25

2.9 Oligo- {2,2-bis [3,5-dimethyl-4-
-(dimethylsiloxy)-phenyl] -propan}
Oligo- {2,2-bis [3,5-dimethyl-4-
-(diphenylsiloxy)-phenyl] -propan} 27

2.10 Oligo- {2,2-bis [3,5-dibrom-4-
-(dimethylsiloxy)-phenyl] -propan}
Oligo- {2,2-bis [3,5-dibrom-4-
-(diphenylsiloxy)-phenyl] -propan} 29

2.11 Oligo- {1,1-bis [4-(dimethylsiloxy)-
-phenyl] -cyclohexan}
Oligo- {1,1-bis [4-(diphenylsiloxy)-
-phenyl] -cyclohexan} 31

2.12 Oligo- {bis [4-(dimethylsiloxy)-
-phenyl] -ether}
Oligo- {bis [4-(diphenylsiloxy)-
-phenyl] -ether} 33

2.13 Oligo- {4,4'-bis-(dimethylsiloxy)-
-benzophenon}
Oligo- {4,4'-bis-(diphenylsiloxy)-
-benzophenon} 35

2.14 Oligo- {1,4-bis-(dimethylsiloxy)-
-benzol}
Oligo- {1,4-bis-(diphenylsiloxy)-
-benzol} 37

2.15 Oligo- {1,3-bis-(dimethylsiloxy)-
-5-hydroxy-benzol}
Oligo- {1,3-bis-(diphenylsiloxy)-
-5-hydroxy-benzol} 39

2.16 Oligo- {bis [4-(diphenylsiloxy)-
-phenyl] -sulfon} 40

2.17 Oligo- {bis [4-(diphenylsiloxy)-
-phenyl] -thioether} 41

2.18 Oligo-{2,2-bis [4-(dimethylsiloxy)-
-phenyl] -phthalid}
Oligo-{2,2-bis [4-(diphenylsiloxy)-
-phenyl] -phthalid} 42

2.19 Konstitution der Reaktionsprodukte 45

2.20 Untersuchung der Komplexierungsfähigkeit 59

3. Zusammenfassung 63

4. Experimenteller Teil 67

5. Literaturverzeichnis 130

1. Einleitung

Den Verbindungen des Siliciums, nämlich den in der Natur vorkommenden anorganischen Silicaten, kommt schon seit prähistorischen Zeiten eine große Bedeutung als technischer Werkstoff zu. Die Produktion und Verarbeitung von Glas, Ton, Keramik und Zement bildete die Grundlage für die Entwicklung einer vielfältigen Industrie.

Seit den ersten Anfängen der systematischen Untersuchung der chemischen Eigenschaften des Siliciums, die zur Mitte des 19. Jahrhunderts von C.Friedel und J.M.Crafts[1,2] und später von A.Ladenburg[3] durchgeführt wurde, gewannen die Kohlenstoffverbindungen des homologen Siliciums stetig an Bedeutung.

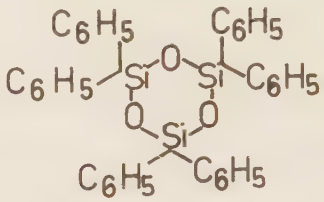
Die ursprüngliche Hoffnung, allein mit dem Silicium eine kohlenstoffanaloge Chemie zu entwickeln, mußte allerdings enttäuscht werden. So erwiesen sich z.B. Carbonyl- oder Carboxylstrukturen, wie sie zunächst für die Monomeren $R_2Si{=}O$ und R-SiOOH postuliert wurden, als unbeständig. Erst die Arbeiten von F.S.Kipping[4] und W.Dilthey[5] lieferten den Beweis, daß das von Kipping dargestellte "Diphenylsilicon" (1)

$$(C_6H_5)_2Si{=}O$$

1

in der Tat ein Trimeres war, und das Hexaphenyl -

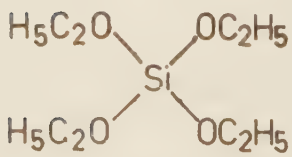
trisiloxan (2) entstand.



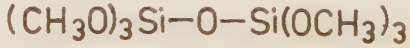
2

Die Polymerisation ist ein Charakteristikum der Siliciumchemie. Die Tendenz zur Polykondensation wird zum einen durch die ungewöhnlich große thermodynamische Stabilität der Silicium-Sauerstoff-Bindung zum anderen durch die starke Empfindlichkeit gegen Hydrolyse begünstigt. Außerdem bildet das im Vergleich zum Kohlenstoff große Siliciumatom nur sehr schwer Doppelbindungen aus[6,7].

Dieser begünstigten Stellung der einfachen Silicium-Sauerstoff-Bindung ist es auch zu verdanken, daß die ersten synthetischen Organosiliciumverbindungen Si-O-Si-und Si-O-C-Bindungen enthielten. Bereits 1844 beschrieb M.Ebelmen[8] die Darstellung des Tetraethoxysilans (3). Das erste Glied in der Kette der homologen Siloxane, das Hexamethoxydisiloxan (4)



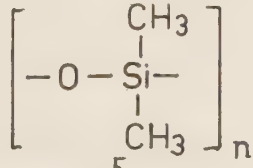
3



4

wurde von C.Friedel und J.M.Crafts im Jahre 1865 dargestellt[9,10]. Diese Arbeiten begründeten die Erforschung der Verbindungsklassen der Organyloxysilane und der Siloxane.

Der rasche Aufschwung der Chemie der Hochpolymeren nach 1945 führte zu Überlegungen, die Vielfalt der organischen Polymeren mit der großen chemischen und thermischen Beständigkeit der anorganischen Silicate zu verbinden. In den folgenden Jahren entwickelte man ein breites Spektrum von Silikonen, die z.B. als Hydrophobiermittel[11-13] oder als Ausgangsprodukte in der Kunststoffindustrie[14,15] Verwendung fanden. Wegen ihrer chemischen Indifferenz[16-18] fanden viele Organosiliciumpolymere Interesse von Seiten der Medizin. So benutzt man aufgrund ihrer guten Körperverträglichkeit Polydimethylsiloxane (5)



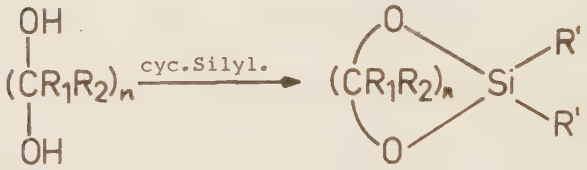
5

als Salbengrundlagen[16,19]. Andere Silicone werden in der Chirurgie als Implantate[20,21] angewandt.

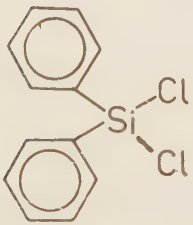
Überdies zeigten neuere Untersuchungen die Anwesenheit von Siliciumverbindungen in tierischen und pflanzlichen Zellwänden[22,23], sowie die biologische Aktivität verschiedener Grupppen siliciumorganischer

Verbindungen[24] .

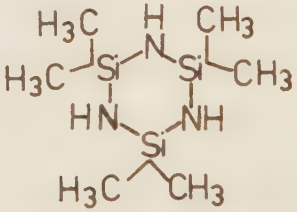
Die vielseitige Anwendbarkeit in der Kunststoffentwicklung und der Medizin läßt die Synthese und Untersuchung neuer siliciumorganischer Verbindungen interessant erscheinen. Durch die Arbeiten von L.Birkofer und O.Stuhl[25,26] und L.Birkofer, W.Grüner und O.Stuhl[27] über die cyclisierende Silylierung difunktioneller Alkohole und Phenole



mittels Dichlordiphenylsilan (6) und Hexamethylcyclotrisilazan (7)



6

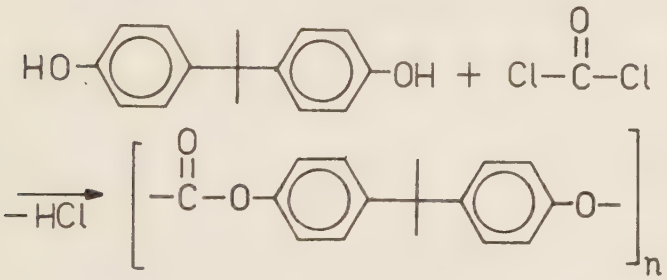


7

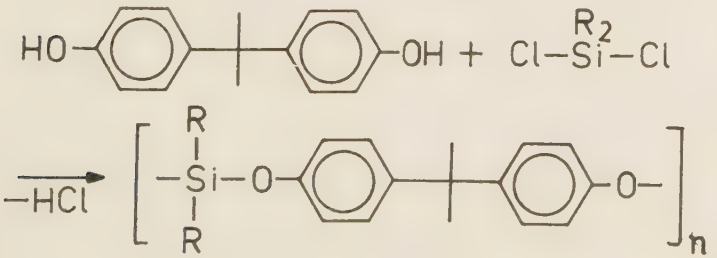
steht ein schonender und vielseitiger Syntheseweg zu den cyclischen Organyl- organyloxysilanen offen.

In der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, zu welchen Resultaten die cyclisierende

Silylierung bei der Verwendung diverser Bisphenole führt[15,28]. Die untersuchten Phenole finden zum Teil großtechnische Verwendung bei der Produktion von linearen, hochmolekularen Polycarbonaten. Diese Polykondensation erfolgt mit Phosgen im alkalischen Medium zum farblosen Polymer (M_w ca. 30000) [29].



Die Ähnlichkeit des Reaktionsschemas mit der cyclisierenden Silylierung ist augenfällig. Wie die vorliegende Untersuchung zeigt, entstehen bei der Cyclosilylierung jedoch vorwiegend cyclische Oligomere.



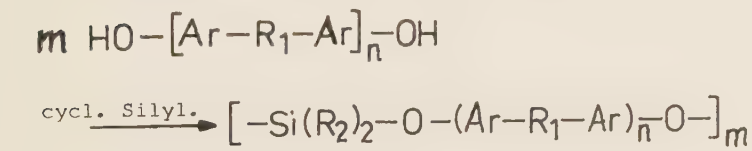
Da die Arbeiten von L. Birkofer und O. Stuhl[25,26] sowie L. Birkofer, W. Grüner und O. Stuhl[27] auf

die Universalität der Cyclosilylierung hinwiesen, lag es nahe, diesen Reaktionstyp auf eine Reihe von Bisphenolen auszudehnen. Besonderer Wert wurde auf die Auswahl einer großen Variationsbreite von Phenolen, insbesondere hinsichtlich der Stereochemie, gelegt, um so die Einflüsse auf den Ablauf der cyclisierenden Silylierung verfolgen zu können.

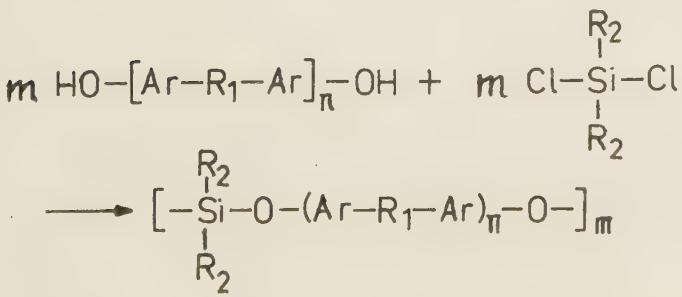
2. Theoretischer Teil

2.1 Die cyclisierende Silylierung

Zur Silylierung der Hydroxylgruppe stehen in der Literatur eine Reihe von Reagenzien zur Verfügung[30-32]. Zur cyclisierenden Silylierung lassen sich allerdings nur Silylierungsmittel verwenden, die am Silicium zwei funktionelle Gruppen aufweisen.

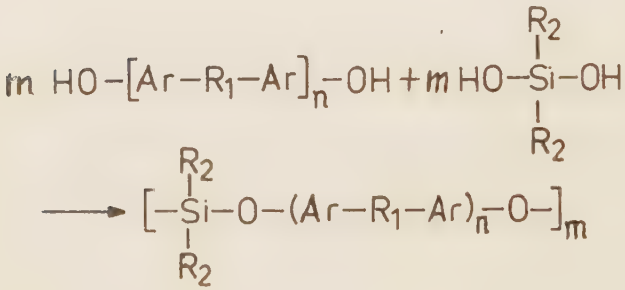


Als einfachste Möglichkeit bietet sich die Umsetzung mit einem Dihalogeno-diorganylsilan, wie z.B. dem Dichlordiphenylsilan (6) an. Der bei der Reaktion freigesetzte Chlorwasserstoff wird durch eine Base wie z.B. Pyridin oder Triethylamin gebunden.



Bei Verwendung von Dichlordiphenylsilan (6) als Reagens führt diese Umsetzung mit guter Ausbeute zum Ziel. Mit Dimethyldichlorsilan erfolgt die Reaktion dagegen wesentlich heftiger und ergibt bei reaktiven Hydroxylkomponenten durchweg hochschmelzende, unlösliche und wahrscheinlich hochpolymere Produkte. Ist jedoch die Umsetzung kinetisch gehemmt, sei es aus sterischen oder aus Gründen der Polarität und damit der Löslichkeit, so kann die Umsetzung mit Dimethyldichlorsilan mit guten Ausbeuten zu definierten Produkten führen.

Eine weitere Alternative stellt die Umsetzung mit einem Dihydroxy-diorganylsilan dar.

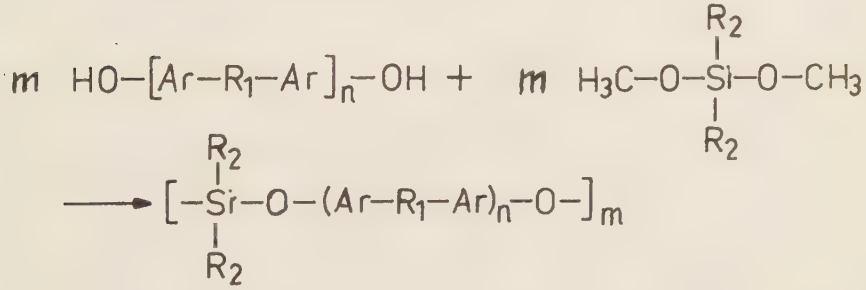


R_1 = zweiwertiger organ. Rest R_2 = Methyl-, Phenyl-

Die Problematik dieses Reaktionsweges liegt in der großen Hydrolyseempfindlichkeit der Silandiole. Die Polykondensation von Silanolen bei Anwesenheit ge-

ringer Säure- oder Alkalispuren konnte bereits L.W.Kantor[33] beobachten.

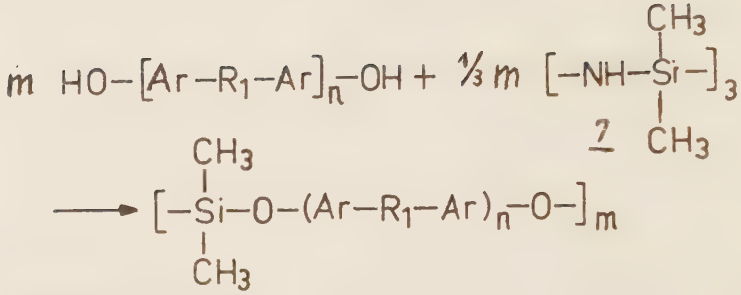
Wesentlich unempfindlicher gegen Säuren und Basen erweisen sich die Dialkoxy-diorganylsilane. Sie wurden zuerst von M.G.Voronkov[34,35] bei Silylierungsreaktionen angewendet.



R_1 = zweiwertiger organ.Rest R_2 = Methyl-, Phenyl-

In seiner Veröffentlichung [34] macht Voronkov deutlich darauf aufmerksam, daß bei dieser Methode ein sehr hoher Prozentsatz an Polymerisaten zu erwarten ist. Wegen der daraus folgenden geringen Ausbeuten und der erschwerten Aufarbeitung wurde dieser Reaktionsweg nicht beschritten.

Als ein besonders schonendes und vielseitiges Reagens hat sich das Hexamethylcyclotrisilazan (7) bei einer Reihe von Cyclosilylierungen erwiesen[25-27].

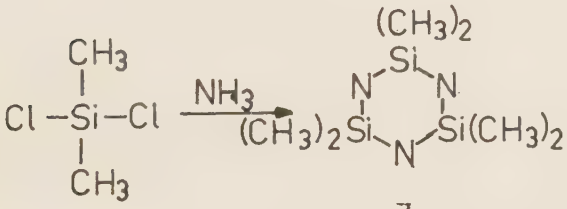


R_1 = zweiwertiger organischer Rest

Da protonenhaltige Lösungsmittel die Si-O-C-Bindung angreifen und zur Hydrolyse bzw. nachfolgender Polykondensation der entstehenden Silanole führen, ist die Auswahl auf aprotische Lösungsmittel als Reaktionsmedium beschränkt. Wegen der sehr unterschiedlichen Polaritäten der hier untersuchten Bisphenole änderte sich auch die Löslichkeit der Ausgangsprodukte von Probe zu Probe. Da das Endprodukt im allgemeinen eine geringere Polarität aufweist als das Bisphenol, kam es häufig zu heterogenen Reaktionen, die sehr langsam verliefen. Mitunter konnte eine Steigerung des Umsatzes durch Zugabe von Ammoniumsulfat als Katalysator, durch Erhöhung der Reaktionstemperatur oder durch Wahl eines anderen Lösungsmittels erreicht werden. Im Normalfalle

wurde jedoch in Benzol unter Rückfluß, also bei 80°C, gearbeitet.

Die Darstellung von Hexamethylcyclotrisilazan (7) erfolgte durch Einleiten von getrocknetem Ammoniak in eine Lösung von Dichlordimethylsilan in Benzol. Nach der Aufarbeitung konnte 7 destillativ abgetrennt und gereinigt werden.



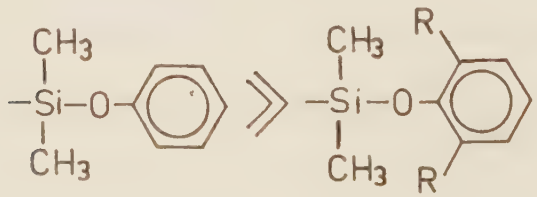
7

Im folgenden sollen die Ergebnisse der Umsetzung diverser Bisphenole mit 6 sowie mit 7 als Reagenzien der cyclischen Silylierung diskutiert werden. Es ist zu erwarten, daß mit zunehmender Entfernung der Hydroxylgruppen der Phenole voneinander die Cyclosilylierung zu einer linearen Polymerisation entartet. Die hier untersuchten Bisphenole stellen, wie noch gezeigt wird, einen Grenzfall zwischen diesen beiden Extremen dar.

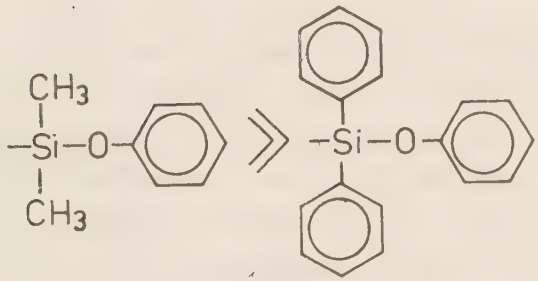
2.2 Chemische Eigenschaften der Organyl-organyloxysilane

Bezüglich ihrer chemischen Eigenschaften steht die Si-O-C-Bindung in der Reaktivität zwischen der hochreaktiven Si-Halogen- und Si-N-Bindung auf der einen und der relativ stabilen Si-C-Bindung auf der anderen Seite (Si-Cl > Si-N > Si-O-C > Si-C). Im Vergleich zur letzteren kann man sie im allgemeinen als funktionell betrachten, da sie der Hydrolyse, Acidolyse und thermischen Spaltung ziemlich leicht zugänglich ist. Endpunkt dieser Reaktionen ist immer die thermodynamisch stabile Si-O-Si-Bindung, die über Polykondensationen erreicht wird.

Diese hydrolytische Empfindlichkeit der Si-O-C--Bindung kann jedoch je nach Art der benachbarten Substituenten stark herabgesetzt werden. Von Bedeutung sind dabei die Sperrigkeit des Baus des organischen Teils sowie die räumliche Abschirmung der Si-O-C-Bindung[36]. Das erste Formelbild verdeutlicht die Abhängigkeit der Reaktivität von dem



Bau des organischen Teils, das zweite zeigt dagegen die Abhängigkeit der Reaktivität von der Substitution des Siliciums. Beide Effekte treten am Molekül miteinander in Wechselwirkung. Summarisch läßt sich feststellen, daß mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome die Reaktivität der Si-O-C-Bindung abnimmt.



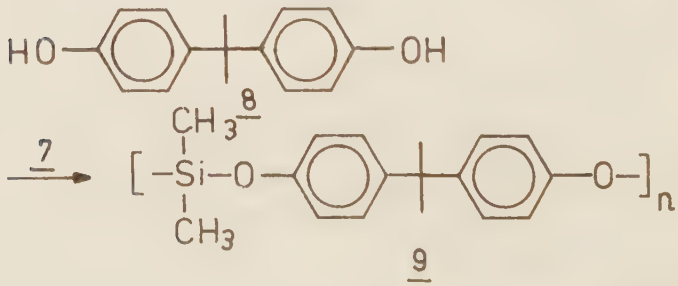
Aroxygruppen lassen sich daher schlechter als die kleineren Alkoxygruppen abspalten. Das erklärt einerseits die Reaktionsfähigkeit der Organyl-methoxy--silane geringeren Molekulargewichtes und andererseits die relativ große chemische Indifferenz von Organyl-organyloxysilanen hohen Molekulargewichtes wie z.B. der hier dargestellten Methyl- und Phenyl--aryloxysilane.

Die geringe Luft-und Feuchtigkeitsempfindlichkeit auf diese Weise geschützter Si-O-C-Bindungen dokumentiert sich in der technischen Verwendung von Organo-oxysilanen als Hydrauliköle, Wärmeaustauscher und Harzkomponenten[37-39].

2.3 Oligo-{2,2-bis[4-(dimethylsiloxy)-phenyl]-propan} (9)
Oligo-{2,2-bis[4-(diphenylsiloxy)-phenyl]-propan} (10)

Das 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (8) stellt das in der Polymerenindustrie am meisten als Grundstoff verwendete Bisphenol dar. Die cyclisierende Silylierung dieses Produktes wurde in dieser Arbeit besonders eingehend untersucht. Hinsichtlich der Stereochemie ist durch die Propanbrücke zwischen den beiden aromatischen Kernen keine Behinderung der Reaktionsfähigkeit zu erwarten. Der Tetraederwinkel in der Isopropylidenbrücke bewirkt eine Winkelung im Molekül, so daß die Hydroxylgruppen einander angenähert werden.

Die Reaktion von (8) mit Hexamethylcyclotrisilazan (7) in Benzol bei 80°C Reaktionstemperatur verlief vollständig unter Ammoniakentwicklung.

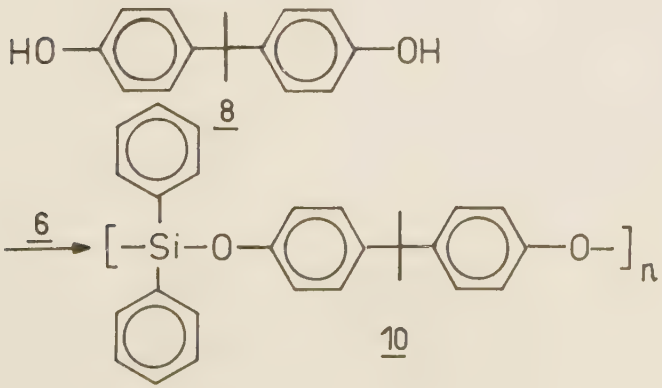


9

Nach der Aufarbeitung durch Umfällung und Sublimation der Verunreinigungen im Vakuum wurde ein farbloses, amorphes Produkt vom Schmelzpunkt 70°C mit einer Ausbeute von 92 % erhalten. Auch in Toluol bei einer Reaktionstemperatur von 110°C verlief die Umsetzung mit einer guten Ausbeute von 88 %, jedoch geringerer Reinheit des Endproduktes (Schmp. 63°C).

Um festzustellen, ob das Reaktionsprodukt noch freie phenolische Hydroxylgruppen enthielt, wurde es mit Diazomethan umgesetzt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigte keinen Hinweis auf CH_3-O-Protonen.

Da die Umsetzung von 8 mit 7 glatt verlief, bot sich die Cyclosilylierung von 8 mit Dichlordiphenylsilan (6) / Triethylamin an. Sie verlief in Benzol ohne Schwierigkeiten.



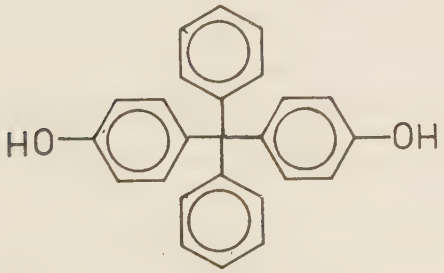
Versuche der fraktionierten Destillation über eine Kugelrohrdestillationsapparatur sowie der Sublimation führten wegen der Zersetzung des nichtflüchtigen Produktes oberhalb von 250°C zu keinem Ergebnis. Nach der Aufarbeitung wurde 10 als farblose, amorphe Substanz vom Schmelzpunkt 98°C erhalten.

Zur Identifizierung von 9 und 10 sowie zur Aufklärung der Strukturen wurden wie auch bei sämtlichen folgenden dargestellten Produkten die Untersuchungsergebnisse von Elementaranalyse und Massenspektroskopie sowie auch ^{1}H-NMR- und IR-Spektren herangezogen. Sie bestätigen im allgemeinen die postulierten Reaktionsabläufe und sollen im folgenden nur bei abweichenden Resultaten erwähnt werden. Im Falle von 9 wurde ein ^{13}C-NMR-Spektrum aufgenommen, das im Vergleich mit dem Spektrum des freien Phenols den Strukturvorschlag 9 weiter absichert.

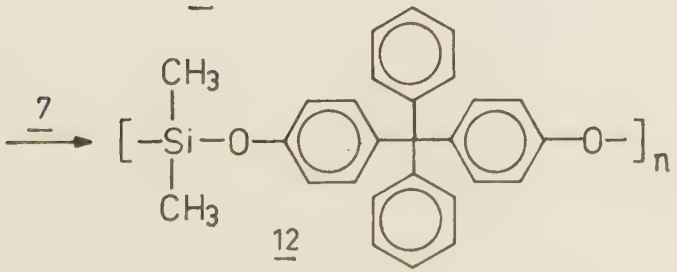
2.4 Oligo-{bis[4-(dimethylsiloxy)-phenyl]-diphenyl-methan} (12)
Oligo-{bis[4-(diphenylsiloxy)-phenyl]-diphenyl-methan} (13)

Wenngleich die sperrigen Phenylgruppen des Bis-(4-hydroxyphenyl)-diphenyl-methans (11) zunächst als große sterische Hinderung zu wirken scheinen, zeigt doch das Molekülmodell aufgrund des tetraedrischen Aufbaus um das zentrale Brückenkohlenstoffatom herum eine freie Zugänglichkeit der Hydroxylgruppen.

Dennoch traten bei der cyclisierenden Silylierung wegen der schlechten Löslichkeit von 11 in Benzol und Toluol Schwierigkeiten auf.



11



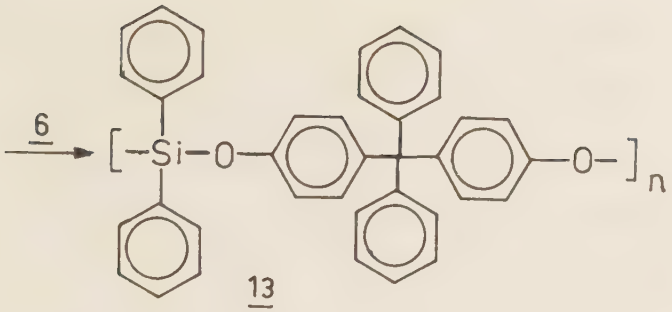
12

Die Umsetzung von 11 mit 7 lief sehr langsam ab und blieb in Benzol als Lösungsmittel unvollständig. Es wurde 12 mit einer Ausbeute von 69 % und einem Schmelzpunkt von 139°C erhalten. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur in Toluol wurde zwar eine Verbesserung der Ausbeute auf 91 % erzielt, damit verbunden war jedoch ein Absinken des Schmelzpunktes auf 108°C, vermutlich infolge von Verunreinigungen.

Es ist anzunehmen, daß durch die Änderung der Temperatur und die damit verbundene Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit eine Variation der Molekülgröße und der Molekulargewichtsverteilung bewirkt wird. Ähnliche Effekte wurden bei nahezu allen dargestellten Verbindungen beobachtet.

Die schlechte Löslichkeit von 11 findet auch ihren Niederschlag in der mit 58 % relativ niedrigen Ausbeute bei der Cyclosilylierung von 11 mit 6 . Nach der Aufarbeitung wurde ein farbloses, amorphes Produkt vom Schmelzpunkt 149°C erhalten.

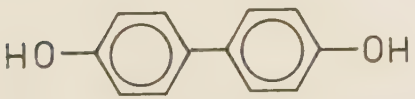
11



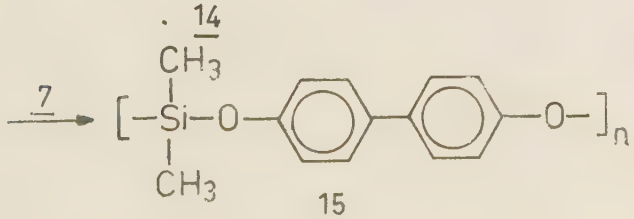
13

2.5 Oligo-{4,4'-bis(dimethylsiloxy)-diphenyl} (15)
Oligo-{4,4'-bis(diphenylsiloxy)-diphenyl} (16)

Die Silylierung von 4,4'-Dihydroxy-biphenyl (14) erwies sich als besonders problematisch. Das Molekülmodell zeigt den linearen Bau im Gegensatz zur abgewinkelten Form von nahezu allen anderen Bisphenolen.



14



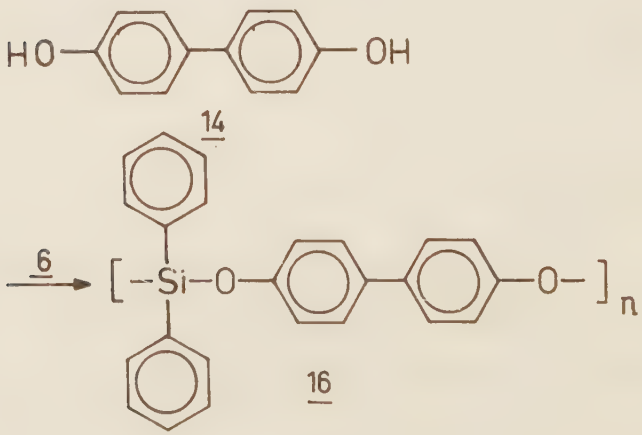
15

Die Tendenz zur Ausbildung hochmolekularer, linearer Polymeren dürfte hier besonders ausgeprägt sein.

Die Umsetzung von 14 mit 7 führte sowohl beim Arbeiten in Benzol als auch in Toluol zu unvollständiger Umsetzung und harzartigen, hochviskosen Massen, die nicht erstarrten und nach Erhitzen kautschukelastisch wurden.

Als Variante dieser Reaktion wurde 14 mit Dichlordimethylsilan / Triethylamin in Benzol umgesetzt. Es fiel ein in Tetrachlorkohlenstoff unlösliches, amorphes Pulver vom Schmelzpunkt 286°C mit einer Ausbeute von 86 % an. Hier dürfte wohl auch ein hochmolekulares Reaktionsprodukt vorliegen. Weitere Untersuchungen erschienen nicht sinnvoll.

Auch die Cyclosilylierung von 14 mit 6 zeigte anomale Resultate.



Nach der Aufarbeitung erhielt man ein farbloses, amorphes Pulver vom Schmelzpunkt 222°C mit einer Ausbeute von 56 %. Hier scheint sich ebenfalls ein hochmolekulares Produkt gebildet zu haben. Die geringe Flüchtigkeit zeigt sich auch an der Tatsache, daß bei Verwendung des Direkteinlasses im Massenspektrometer bis 380°C kein auswertbares Massenspektrum zu gewinnen war.

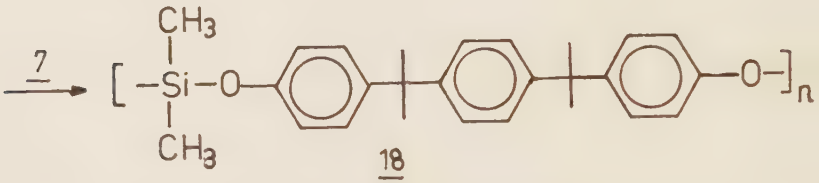
2.6 Oligo-{1,4-bis{2,2-bis[4-(dimethylsiloxy)-phenyl]-isopropyl}-benzol} (18)
Oligo-{1,4-bis{2,2-bis[4-(diphenylsiloxy)-phenyl]-isopropyl}-benzol} (19)

Obwohl die Umsetzung mit Bis-2,2-(4-hydroxyphenyl)-1,4-diisopropyl -benzol (17) recht problematisch zu sein schien, da das Molekül eine räumliche Z-Struktur aufweist und die Hydroxylgruppen beträchtlich weiter voneinander entfernt sind als bei den anderen Bisphenolen, verlief die Cyclosilylierung bei den beiden untersuchten Reaktionen doch mit guten Ausbeuten und zu definierten Produkten.

Eine gute Löslichkeit von 17 in Benzol wie auch in Toluol beschleunigte die Reaktion und führte

in beiden Medien zu vollständigen Umsetzungen bei der Silylierung mit 7 .

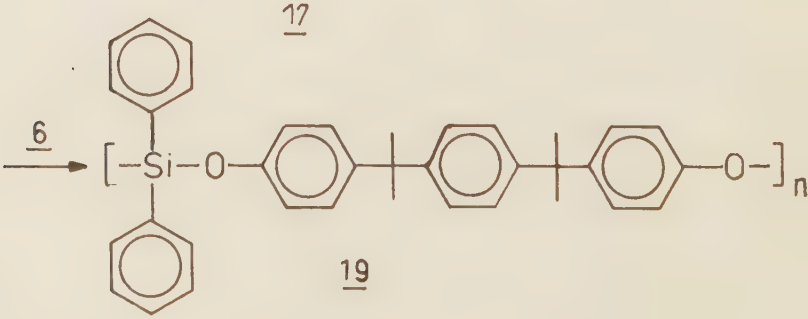
17



18

In Benzol wurde 18 mit einer Ausbeute von 72 % und einem Schmelzpunkt von 85°C erhalten. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur durch Erhitzen in siedendem Toluol führte allerdings mit nur 33 % Ausbeute zu einem Produkt vom Schmelzpunkt 77°C. Hierbei verblieb ein bedeutender in Tetrachlorkohlenstoff unlöslicher

17



19

Anteil. Es ist anzunehmen, daß die erhöhte Temperatur hier die Polykondensation begünstigt hat.

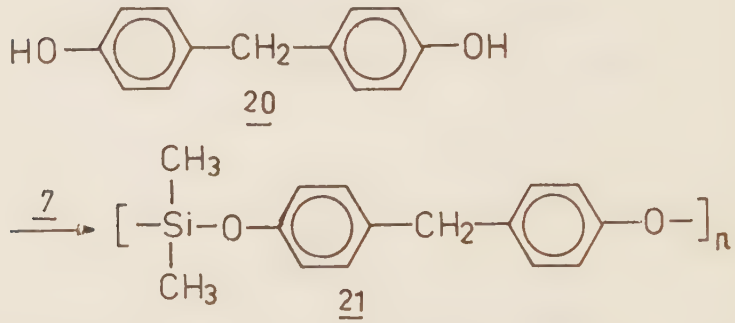
Wie zu erwarten lieferte auch die Umsetzung von 17 mit 6 /Triethylamin in Benzol gute Ausbeuten. Der Schmelzpunkt des mit 70 % Ausbeute entstandenen farblosen Reaktionsproduktes liegt bei 124°C.

2.7 Oligo-{bis[4-(dimethylsiloxy)-phenyl]-methan} (21)
Oligo-{bis[4-(dimethylsiloxy)-phenyl]-methan} (22)

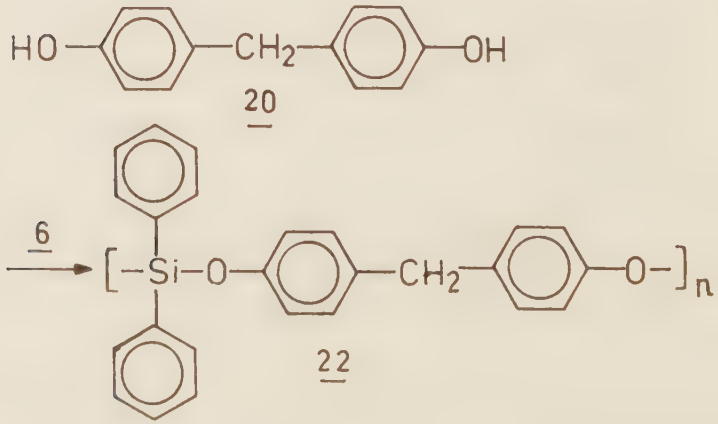
Das Molekül des Bis-(4-hydroxyphenyl)-methans (20) weist im Brückenkohlenstoffatom eine Aufweitung des Winkels Ar-C-Ar auf, da die beiden Protonen im Gegensatz zu den Aromaten nur wenig Raumbedarf besitzen. Wegen der daraus folgenden Streckung des Moleküls und des Abrückens der Hydroxylgruppen voneinander könnte eine lineare Polykondensation hier begünstigt sein.

In Benzol ergab die Umsetzung von 20 mit 7 nach der Aufarbeitung ein farbloses und hochviskoses Öl, das auch durch Trocknung im Vakuum

nicht verfestigt werden konnte. Ersetzen des Benzols durch Toluol führte zunächst ebenfalls zu einem zähen Öl.



Nach Trocknung bei 50°C im Vakuum über 14 Tage erstarrte es jedoch zu einer amorphen Festsubstanz vom Schmelzpunkt 109°C mit einer Ausbeute von 66 %. Die Reaktion verlief in beiden Medien vollständig, da aus den Stammlösungen kein Ausgangsprodukt

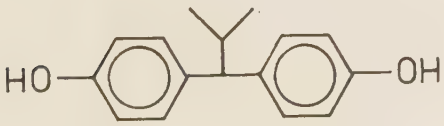


zurückgewonnen werden konnte.

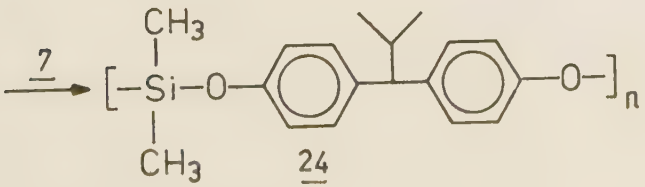
Die Umsetzung von 20 mit 6 lieferte nach der Aufarbeitung mit 61 % Ausbeute ein amorphes Produkt vom Schmelzpunkt 70°C.

2.8 Oligo- {1,1-bis [4-(dimethylsiloxy)-phenyl] -2-methyl-propan} (24)
Oligo- {1,1-bis [4-(diphenylsiloxy)-phenyl] -2-methyl-propan} (25)

Obwohl die geringe Polarität des Isopropylrestes und die daraus folgende gute Löslichkeit in Benzol und Toluol sowie die Ausbildung des normalen Tetraederwinkels durch den sperrigen Substituenten auf einen glatten Reaktionsablauf hoffen ließen, verlief die Silylierung von 1,1- Bis (4- hydroxyphenyl)-2-methyl-propan (23) unvollständig.



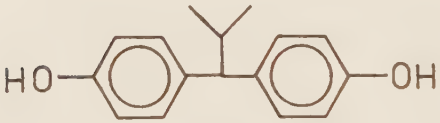
23



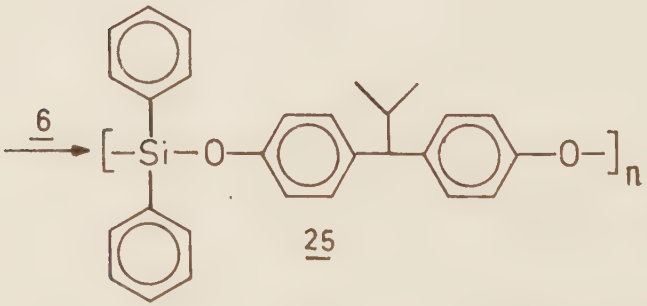
24

Die Umsetzung von 23 mit 7 in Benzol lieferte jedoch mit 32 % Ausbeute eine amorphe Festsubstanz vom Schmelzpunkt 76°C. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur durch Erhitzen in siedendem Toluol konnte sie auf 85 % steigern, wobei der Schmelzpunkt allerdings vermutlich durch Verunreinigungen auf 69°C absank.

Die Silylierung mit 6 / Triethylamin in Benzol verlief jedoch günstiger mit einer Ausbeute von 60 %. Nach der Aufarbeitung wurde 25 in Form einer farblosen, amorphen Substanz vom Schmelzpunkt 116°C erhalten.



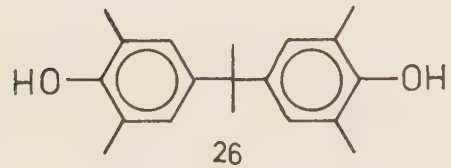
23



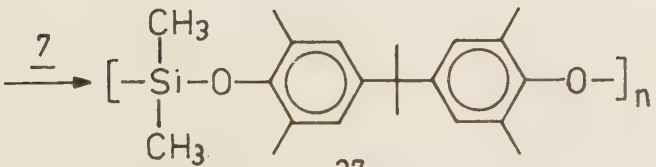
25

2.9 Oligo-{2,2-bis[3,5-dimethyl-4-(dimethylsiloxy)-phenyl]-propan} (27)
Oligo-{2,2-bis[3,5-dimethyl-4-(diphenylsiloxy)-phenyl]-propan} (28)

Bei der cyclisierenden Silylierung von 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dimethyl-phenyl)-propan (26) ist eine sterische Hinderung der Reaktion durch die orthoständigen Methylgruppen zu erwarten. In der Tat führte die Umsetzung von 26 mit 7 in Benzol zunächst mit 62 % Ausbeute zu einem farblosen, amorphen Produkt vom Schmelzpunkt 102°C.



26



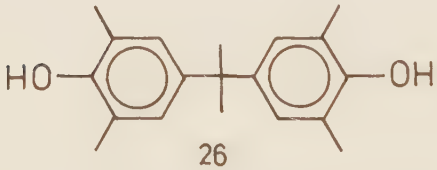
27

Eine wesentliche Verbesserung der Ausbeute konnte hier durch Zugabe von 0.1 g getrocknetem Ammoniumsulfat als Katalysator erreicht werden. Die Um-

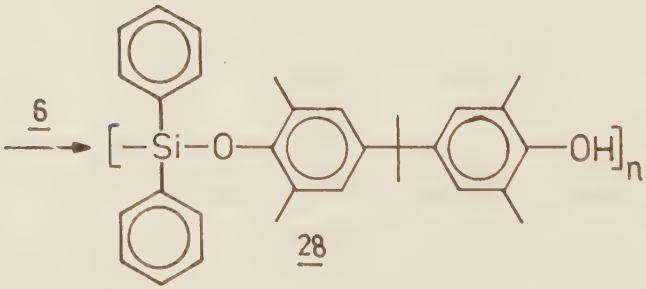
setzung verlief nun vollständig mit einer Ausbeute von 87 %. Der Schmelzpunkt änderte sich nicht.

Der Versuch einer Silylierung in siedendem Toluol von 26 mit 7 verlief ohne Erfolg. Das eingesetzte Bisphenol wurde quantitativ zurückgewonnen.

Bei der Cyclosilylierung mit Dichlordimethylsilan / Triethylamin in Benzol wurde mit einer Ausbeute von 54 % ein leicht gelblich gefärbtes Produkt vom Schmelzpunkt 96°C erhalten. Das Ergebnis dieser Reaktion zeigt, daß man in bestimmten Fällen von sterischer Hinderung durch direkte Silylierung zu vergleichbaren Ergebnissen gelangen kann, während diese normalerweise zu Hochpolymeren führt.



26

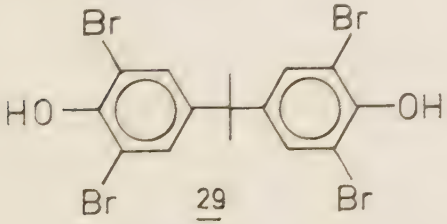


28

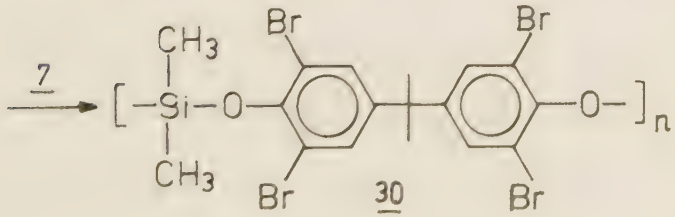
Die Umsetzung von 26 mit 6 / Triethylamin verlief erwartungsgemäß glatt und lieferte nach der Aufarbeitung mit einer Ausbeute von 72 % eine amorphe Substanz (28) vom Schmelzpunkt 79°C.

2.10 Oligo-{2,2-bis[3,5-dibrom-4-(dimethylsiloxy)-phenyl]-propan} (30)
Oligo-{2,2-bis[3,5-dibrom-4-(diphenylsiloxy)-phenyl]-propan} (31)

Das 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxy-phenyl)-propan (29) weist eine dem soeben beschriebenen 26 ähnliche Struktur auf. Auf Grund ihrer größeren



29



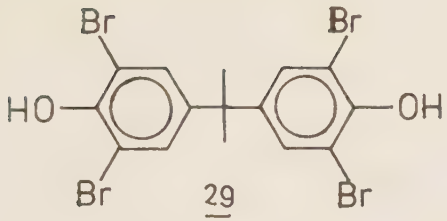
30

Raumerfüllung wirken die Bromsubstituenten in Orthostellung noch stärker hemmend als die Methylgruppen. Das zeigt sich vor allem bei der Cyclosilylierung von 29 mit 7. In Benzol lieferte diese Umsetzung 30 mit einer Ausbeute von 6 %. Der Schmelzpunkt betrug 118°C. Ein großer Teil des eingesetzten Bisphenols hatte sich nicht umgesetzt und mußte aus der Reaktionslösung abgetrennt werden.

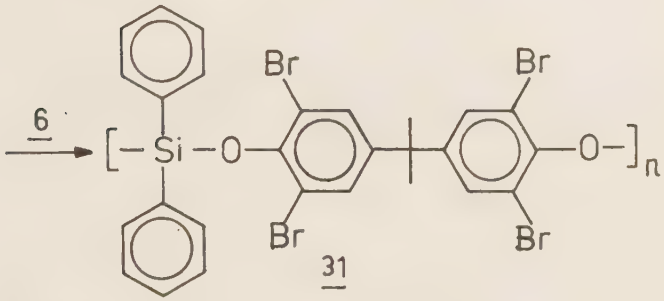
Die Hoffnung, durch Erhöhen der Reaktionstemperatur in Toluol eine Beschleunigung des Umsatzes zu erzielen, bestätigte sich zwar, doch handelte es sich bei dem in Tetrachlorkohlenstoff unlöslichen Produkt vom Schmelzpunkt 291°C offensichtlich nicht um die gesuchten niedermolekularen Oligomeren.

Da ein Zusatz des Katalysators Ammoniumsulfat ebenfalls nicht die gewünschte Wirkung zeigte, wurde die Reaktion zur Steigerung der Löslichkeit des Bisphenols in einer Mischung aus 150 ml Benzol und 100 ml Essigester durchgeführt. Mit einer Ausbeute von 29 % fiel eine farblose, amorphe Substanz vom Schmelzpunkt 127°C an.

Wesentlich günstiger, mit einer Ausbeute von 86 % verlief die Umsetzung von 29 mit 6 / Triethylamin in Benzol. Nach der Aufarbeitung wurde ein amorphes Produkt vom Schmelzpunkt 182°C erhalten.



29

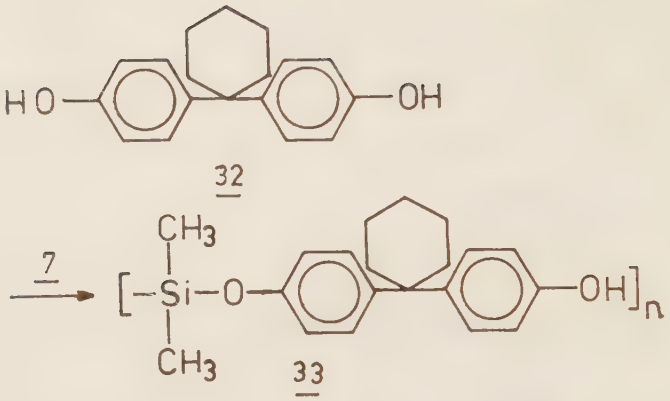


31

2.11 Oligo-{1,1-bis[4-(dimethylsiloxy)-phenyl]-cyclohexan} (33)

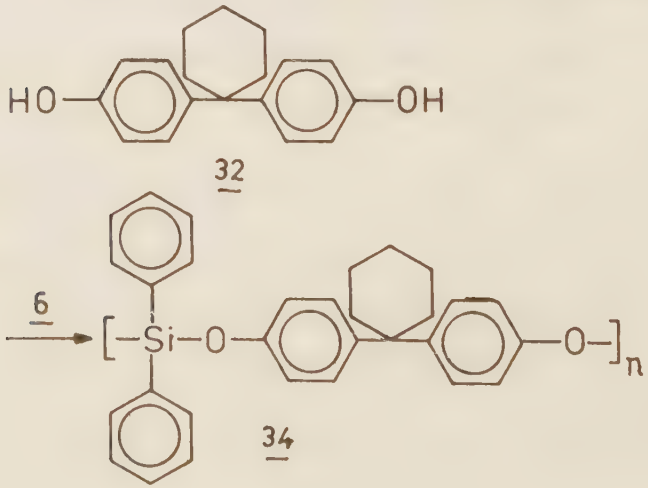
Oligo-{1,1-bis[4-(diphenylsiloxy)-phenyl]-cyclohexan} (34)

Im Gegensatz zu den beiden vorangehenden Bisphenolen läßt der Molekülbau des 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexans (32) einen glatten Ablauf der Cyclosilylierung erwarten. Dennoch verlief die Reaktion in Benzol mit 7 unvollständig. Erst eine Erhöhung der Reaktionstemperatur durch Verwendung von Toluol als Lösungsmittel führte zur rückstandslosen Umsetzung.



Die Verbesserung der Ausbeute von 82 % auf 85 % war allerdings, vermutlich infolge von Verunreinigungen, mit einem Absinken des Schmelzpunktes der Verbindung 33 von 98°C auf 87°C verbunden.

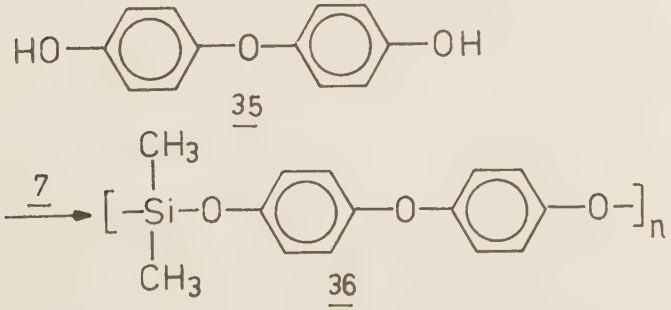
Die Silylierung von 32 mit Dichlordiphenylsilan (6)



verlief glatt mit einer Ausbeute von 72 % zu einem farblosen, amorphen Festkörper mit einem Schmelzpunkt von 136°C.

2.12 Oligo-{bis 4-(dimethylsiloxy)-phenyl -ether}(36)
Oligo-{bis 4-(diphenylsiloxy)-phenyl -ether}(37)

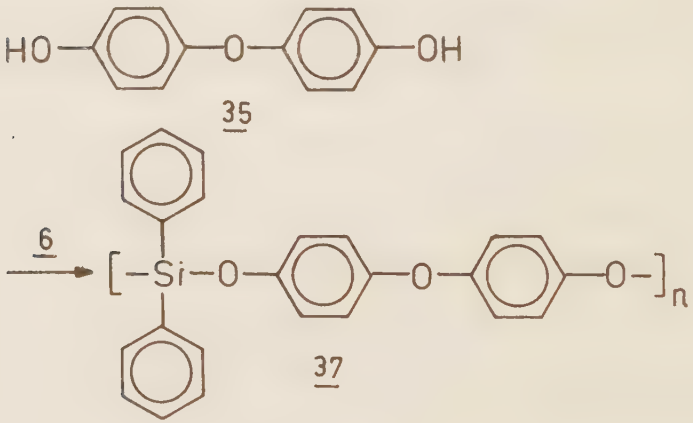
Da bereits die Cyclosilylierung von Bis-(4-hydroxyphenyl)-thioether (48) mit Erfolg durchgeführt worden war[26] lag es nahe, den homologen Bis-(4-hydroxyphenyl)-ether (35) als Ausgangssubstanz einzusetzen. Diese Synthese war von besonderem Interesse, weil die entstehenden cyclischen Strukturen Ähnlichkeit mit Kronenethern aufweisen.



Bei der Umsetzung von 35 mit 7 in Benzol und Toluol

wurden jedoch hochviskose Öle erhalten, die nicht erstarrten, obwohl die Reaktion in Toluol rückstandslos ablief.

Problemlos verlief dagegen die Silylierung von 35 mit 6 / Triethylamin in Benzol.



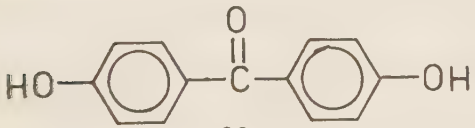
35

37

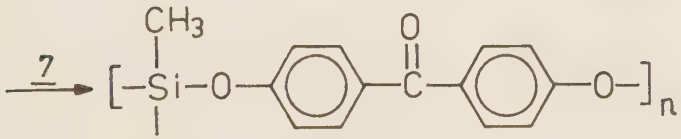
Die Aufarbeitung führte mit 62 % Ausbeute zu einem farblosen, amorphen Produkt mit dem Schmelzpunkt 102°C.

2.13 Oligo-{4,4'-bis-(dimethylsiloxy)-benzophenon} (39)
Oligo-{4,4'-bis-(diphenylsiloxy)-benzophenon} (40)

Einen gewinkelten Molekülbau, wie die bisher untersuchten über tetraedrisch koordinierten Kohlenstoff oder Sauerstoff verbrückten Bisphenole weist auch das 4,4'-Dihydroxybenzophenon (38) auf. In Ermangelung von zur Carbonylgruppe α-ständigen Protonen kann eine Reaktion der C=O-Doppelbindung mit den Silylierungsreagenzien zu Silyl-enol-ethern ausgeschlossen werden.



38

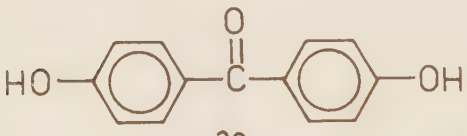


39

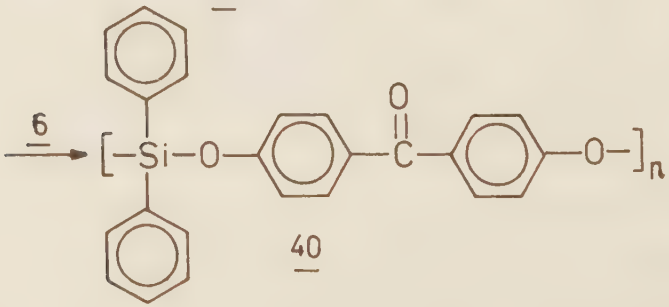
Die Cyclosilylierung von 38 mit 7 verlief in Benzol unvollständig, in Toluol dagegen ohne Rückstände. Durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur konnte eine Steigerung der Ausbeute von 70 % auf 79 % bei annähernd gleichem Schmelzpunkt erzielt werden. Als Problem erwies sich bei der Aufarbeitung die Un-

löslichkeit von 39 in Tetrachlorkohlenstoff, da auch das Bisphenol z.B. in Chloroform löslich ist. Eine Reinigung konnte durch Sublimation (150°C / 0.01 Torr / 8 h) erreicht werden, da die Verunreinigungen unter diesen Bedingungen sublimierten.

Die Synthese von 40 mit Dichlordiphenylsilan (6) in Benzol verlief mit guter Ausbeute (73 %) zu einer farblosen, amorphen Substanz mit einem Schmelzpunkt von 154°C. Auch 40 war in Tetrachlorkohlenstoff unlöslich und wurde deshalb aus Chloroform umgefällt. Die weitere Reinigung erfolgte durch Sublimation der Verunreinigungen (160°C /0.01 Torr / 8 h).



38

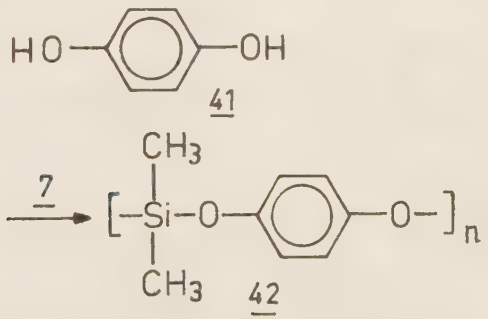


40

2.14 Oligo-{1,4-bis-(dimethylsiloxy)-benzol} (42)
Oligo-{1,4-bis-(diphenylsiloxy)-benzol} (43)

Eine Sonderstellung zwischen den untersuchten Phenolen nimmt das Hydrochinon (41) als Ausgangssubstanz für die cyclisierende Silylierung ein. Zum einen ist die Ausrichtung der Hydroxylgruppen linear zueinander, was eine lineare Polymerisation begünstigen sollte, zum anderen wurde bereits ein hochpolymeres Reaktionsprodukt aus 41 und Dichlordimethylsilan mittels Calciumoxid bei 350-450°C gespalten und so einige Oligomere von 42 erhalten[40].

Die Reaktion von 41 mit 7 ergab in Benzol ein hochviskoses Öl, das nicht erstarrte.

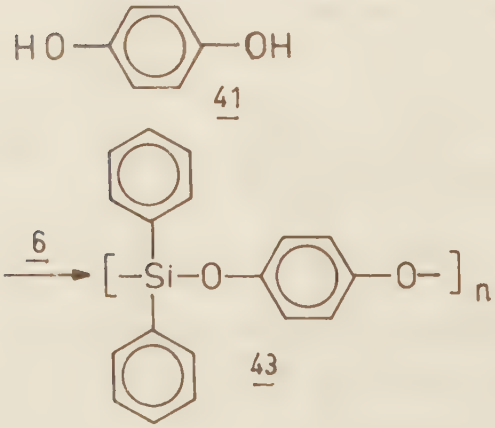


Auch blieb ein Rückstand von Hydrochinon (41), da die Umsetzung unvollständig ablief. Das bei der Erhöhung

der Reaktionstemperatur erhaltene vikose Öl erstarrte jedoch nach dem Trocknen (50°C / 0.1 Torr / 10 d) zu einem amorphen, farblosen Festkörper vom Schmelzpunkt 92°C. Es konnte eine Ausbeute von 61 % erzielt werden.

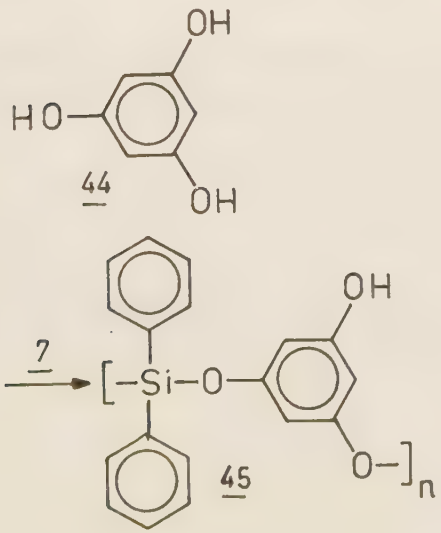
Das Massenspektrum von 42 zeigt Molekülpeaks und Fragmente der Oligomeren mit n=2,3,4 und 5. Dieser Nachweis eines homologen Gemisches von Oligomeren konnte wegen der großen Molekulargewichte der übrigen untersuchten Phenole nur hier so direkt vollzogen werden.

Die Silylierung von 41 mit Dichlordiphenylsilan (6) /Triethylamin führte in einer Ausbeute von 29 % zu einer farblosen,amorphen Substanz vom Schmelzpunkt 130°C.



2.15 Oligo- {1,3-bis-(dimethylsiloxy)-
-5-hydroxy-benzol}
Oligo- {1,3-bis-(diphenylsiloxy)-
-5-hydroxy-benzol} (45)

Im Anschluß an die Cyclosilylierung des Hydrochinons (41) sollte die Reaktion mit Phloroglucin (44) als einem trifunktionellen Phenol durchgeführt werden. Bei der Umsetzung mit 7 entstanden gelartig gequollene unlösliche Polymere, die mit Sicherheit einen hohen Polymerisationsgrad und eventuell auch eine Vernetzung aufweisen. Aus diesen Gründen wurde auf eine weitere Untersuchung dieser Verbindung verzichtet.

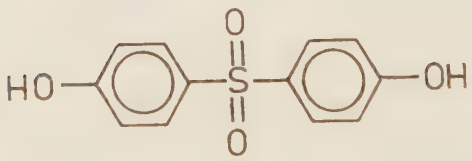


Mit Dichlordiphenylsilan (6) / Triethylamin konnte Phloroglucin (44) hingegen zu einer farblosen, amorphen Substanz vom Schmelzpunkt 73°C umgesetzt werden. Die Ausbeute betrug 26 %.

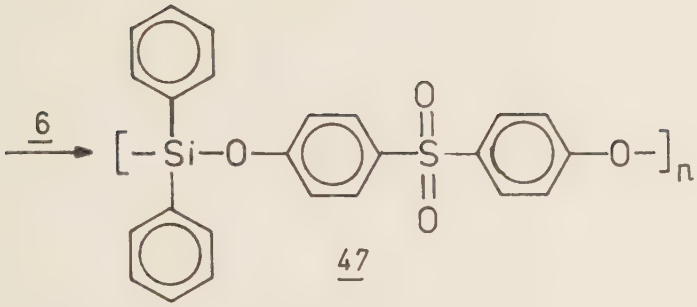
Wie ^{1}H-NMR-Spektren und IR-Spektren zeigen, enthält das entstandene Molekül noch eine freie Hydroxylgruppe pro Einheit, die sich, vermutlich aus sterischen Gründen, nicht zur Reaktion bringen läßt.

2.16 Oligo-{bis[4-(diphenylsiloxy)-phenyl-]-sulfon} (47)

Da die Cyclosilylierung von 46 mit 7 bereits durchgeführt wurde[26], bot sich die Umsetzung von 46 mit Dichlordiphenylsilan (6) an.



46

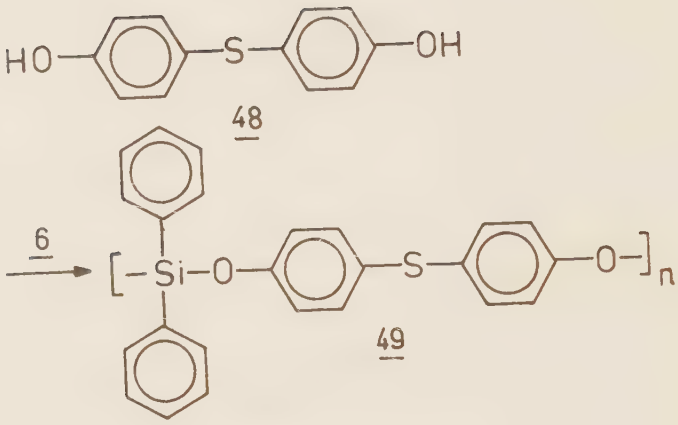


47

Die Reaktion verlief glatt und ergab nach der Aufarbeitung eine farblose, amorphe Substanz vom Schmelzpunkt 134°C und einer Ausbeute von 55 %.

2.17 Oligo-{bis[4-(diphenylsiloxy)-phenyl]-thioether (49)

Auch die Umsetzung von 48 mit 7 wurde bereits durchgeführt[26]. Es lag nahe hier ebenfalls eine cyclisierende Silylierung von 48 mit 6 zu versuchen. Es wurde eine amorphe Substanz vom Schmelzpunkt 119°C mit einer Ausbeute von 72 % gewonnen.

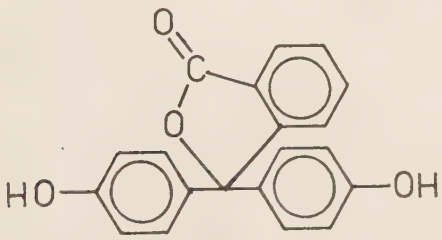


2.18 Oligo-{2,2-bis[4-(dimethylsiloxy)-phenyl]-phthalid} (51)

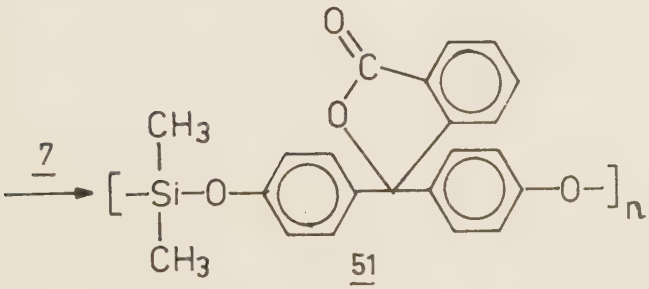
Oligo-{2,2-bis[4-(diphenylsiloxy)-phenyl]-phthalid} (52)

Da Phenolphthalein (50) eine den bisher untersuchten Bisphenolen ähnliche Struktur besitzt, erschien der Versuch der Cyclosilylierung von 50 aussichtsreich.

Während die Umsetzung von 50 mit 7 in Benzol bei unvollständig ablaufender Reaktion ein kautschukelastisches Polymeres lieferte, ergab die Reaktion in Toluol ein farbloses, amorphes Produkt vom Schmelzpunkt 152°C in 91 % Ausbeute.

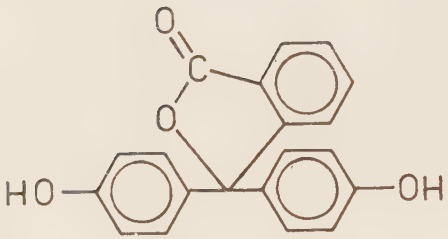


50

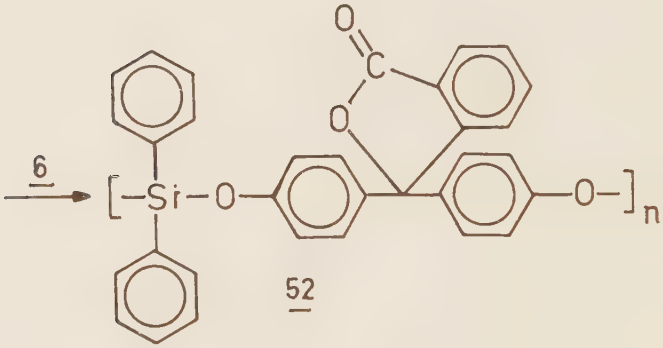


51

Die Silylierung von 50 mit 6 in Benzol führte mit 84 % Ausbeute zu einem farblosen Produkt vom Schmelzpunkt 164°C.



50



52

2.19 Konstitution der Reaktionsprodukte

Bei früheren Untersuchungen der Cyclosilylierung von Diolen mit Hexamethylcyclotrisilazan (7) und Dichlordimethylsilan (6) [25-27] wurde die Bildung von monomeren oder dimeren Ringsystemen festgestellt. Die hier untersuchten Bisphenole unterscheiden sich von diesen Diolen vor allem durch eine größere Entfernung der Hydroxylgruppen. Die Reaktivität von alkoholischen und phenolischen Hydroxylgruppen weicht gegenüber den verwendeten Reagenzien nur geringfügig ab. Auf Grund dieser Tatsache ist bei den Bisphenolen eine verstärkte Polymerisationstendenz zu erwarten. Die bisher erfolgte Charakterisierung der dargestellten Produkte mittels IR- und ^{1}H-NMR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse und Massenspektrometrie gibt aber weder über den Polymerisationsgrad Aufschluß noch läßt sich hiermit die Frage klären, ob die entstandenen Verbindungen cyclische oder lineare Strukturen aufweisen.

Bei der Polykondensation ist der Polymerisationsgrad von der Größe des Umsatzes pro Zeiteinheit , also von der Reaktionsgeschwindigkeit, abhängig. Diese stellt wiederum eine Funktion verschiedener Variablen, z.B. der Reaktivität der funktionellen Gruppen, der Reaktionstemperatur und der Konzentration der monomeren Ausgangsprodukte dar. Die hier aufgezeigten Ergebnisse zeigen, daß sich der Polymerisationsgrad durch die Variation dieser Reaktionsbedingungen verändern läßt.

Bereits beim Arbeiten mit den in dieser Untersuchung dargestellten Aryloxysilanen fallen einige signifikante Besonderheiten in den physikalischen Eigenschaften auf.

1.) Die Lösungen der Verbindungen weisen eine abnorm hohe Viskosität auf.

2.) Beim Einengen der Lösungen im Vakuum bilden sie glasartig erstarrende Schäume, ein Charakteristikum sämtlicher dargestellter Verbindungen dieser Substanzklasse.

3.) Bei keiner der Verbindungen konnten durch mikroskopische Untersuchung Kristalle nachgewiesen werden. Die dem Auge kristallartig erscheinenden Bruchstücke wiesen gerundete Schmelzränder und Bruchkanten auf.

4.) Während aus Gründen der Reproduzierbarkeit alle angegebenen Schmelzpunkte im automatischen Schmelzpunktbestimmungsapparat gewonnen wurden, zeigte die visuelle Beobachtung des Schmelzvorganges keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern ein Schmelzintervall von ca. 3 bis 5° C.

5.) Alle Versuche zur Destillation oder Sublimation führten trotz der niedrigen Schmelzpunkte nur zur Zersetzung.

Die genannten Beobachtungen legten Zweifel am Vorliegen von Dimeren nahe. Die Entscheidung konnte nur durch Hinzuziehen zusätzlicher Methoden der Molekular-

Dampfdruckosmometrische Bestimmungen von $\overline{M}_n$ und $\overline{P}_n$ der Verbindungen 9, 10, 24, 28, 37, 43 und 49 in Tetrahydrofuran

Verbindung	Summenformel (der monomeren Einheit)	Molekulargew.	$\overline{M}_n$	$\overline{P}_n$	Trocknung
9	$C_{17}H_{20}O_2Si$	284.43	4282	15.05	120°C/0.01 Torr/8 h
9	"	"	4175	14.67	20°C/0.1 Torr/ 21 d
9 (in CCl_4)	"	"	4229	14.86	20°C/0.1 Torr/ 20 d
24	$C_{18}H_{22}O_2Si$	298.46	4337	14.53	150°C/0.01 Torr/8 h
10	$C_{27}H_{24}O_2Si$	408.58	1739	4.26	150°C/0.01 Torr/8 h
10	"	"	1653	4.05	20°C/ 0.1 Torr/ 20 d
10 (in CCl_4)	"	"	1783	4.36	20°C/ 0.1 Torr/ 20 d
28	$C_{31}H_{32}O_2Si$	464.68	976	2.10	120°C/0.01 Torr/8 h
37	$C_{24}H_{18}O_2Si$	382.49	1815	4.75	20°C/0.1 Torr/ 20 d
43	$C_{18}H_{14}O_2Si$	290.39	1336	4.60	120°C/0.01 Torr/8 h
49	$C_{24}H_{18}O_2SiS$	398.56	1722	4.32	150°C/0.01 Torr/8 h

gewichtsbestimmung getroffen werden. Hier bot sich die Dampfdruckosmometrie an, da Oligomere mit einem Molekulargewicht unter 10000 erwartet wurden. Da eine Vermessung aller dargestellten Verbindungen den Rahmen dieser Arbeit gesprengt hätte, wurde eine Auswahl von sieben Stichproben bei jeweils vier verschiedenen Konzentrationen untersucht. Als Lösungsmittel wurde für alle Proben Tetrahydrofuran verwendet. Zwei Kontrollmessungen in Tetrachlorkohlenstoff bestätigten die gewonnenen Resultate. Die Ergebnisse weisen einen deutlichen Trend auf: (siehe Tabelle)

Die mittels Hexamethylcyclotrisilazan (7) dargestellten Produkte weisen einen mittleren Polymerisationsgrad $\overline{P}_n$ = ca. 13 - 15 auf, während der der analogen phenylsubstituierten Verbindungen bei $\overline{P}_n$ = ca. 4 - 5 liegt. Eine Ausnahme scheinen sterisch gehinderte Bisphenole zu bilden, da bei der Messung von Oligo-{2,2- bis [3,5-dimethyl-4-(diphenylsiloxy)--phenyl] -propan}(28) (Formel Seite 30) ein $\overline{P}_n$ = 2.10 beobachtet wurde.

Nachdem die Frage, ob Dimere oder Oligomere vorliegen, beantwortet war, galt es zu klären, ob es sich bei den dargestellten Verbindungen um einheitliche Produkte oder um ein Gemisch verschiedener homologer Oligomeren handelte.

Als Methode der Wahl bot sich die Gelchromatographie über einen Hochdruckflüssigkeitschromatographen an. Es konnten fünf Proben untersucht werden.

Eine völlige Trennung von Komponenten gelang in keinem der Fälle, da offensichtlich die Molekulargewichte der Verbindungen eng beieinander liegen. Im Falle der oligomeren diphenylsubstituierten Aryloxysilane wies die chromatographische Kurve neben dem Peak für die Hauptkomponente eine oder mehrere Schultern auf, während bei den dimethylsubstituierten Produkten lediglich eine einhüllende Kurve der statistischen Verteilung der Molekulargewichte um einen Mittelwert zu erkennen ist. Durch diese Untersuchung war gezeigt, daß es sich bei den dargestellten Oligomeren um ein Gemisch von Homologen handeln mußte.

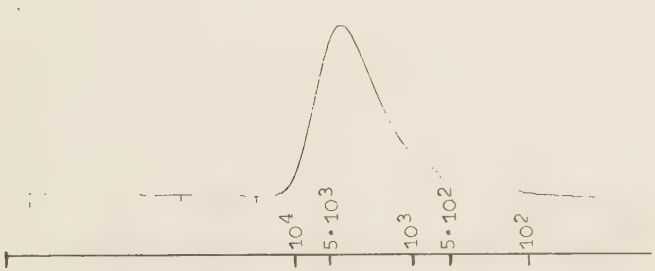
Mit Hilfe der Hochdruckflüssigkeitschromatographie war keine völlige Trennung zu erzielen, daher wurde versucht, die Komponenten mittels präparativer Säulenchromatographie über Sephadex LH 20 zu trennen.

Obwohl auch hier eine Auftrennung nicht erfolgte, konnte doch durch Aufteilen des gesamten Eluats in fünf gleiche Teile eine Verteilungskurve über die Molekülgröße erhalten werden. Diese Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die der Gelchromatographie.

Im folgenden seien die Ergebnisse der Gelchromatographie und der Säulenchromatographie dargelegt. Die erhaltenen Kurven stellen den Verlauf der Änderung der UV-Absorption in der Ordinate gegen die Retentionszeit (oberhalb der Kurve ausgedruckte Werte in Minuten) dar. Da die Retentionszeit sich bei der Gelchromatographie umgekehrt proportional zum Logarithmus der Molekülgröße verhält, kann man eine Eichung der Abszisse anhand von Eichsubstanzen bekannter Molekulargewichte vornehmen. Zusätzlich ist jedoch die Retentionszeit auch linear abhängig von den Adsorptionseigenschaften der chromatographierten Verbindungen, so daß eine Eichung nur in derselben Verbindungsklasse sinnvoll ist und auch dann nur als Anhaltswert angesehen werden darf. Zu diesem Zwecke wurden die dampfdruckosmometrisch ermittelten $\overline{M}_n$- Werte in der Näherung mit dem Maximum der Verteilungskurve bei den Verbindungen 9 und 10 zur Deckung gebracht. Es zeigte sich, daß die Ergebnisse der dampfdruckosmometrischen Molekulargewichtsbestimmung und der gelchromatographisch ermittelten Werte eine gute Korrelation aufwiesen. Zu beachten ist auch, daß die UV-Absorption bei den vorliegenden Oligomeren mit dem Polymerisationsgrad zunimmt, so daß die Ordinate keine reine Funktion der Konzentration darstellt.

Der bei allen gelchromatographischen Kurven auftretende kleine Peak bei ca. 18 Minuten Retentionszeit ist auf das verwendete Lösungsmittel Tetrahydrofuran zurückzuführen.

Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung von Oligo-{2,2-bis [4-(dimethylsiloxy)-phenyl]-propan} (9) mittels Gelchromatographie zeigt eine breite Bande

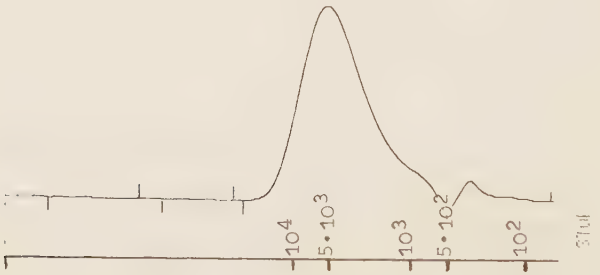


Die Kurve zeigt das Chromatogramm von 9.
Abszisse : Retentionszeit
Ordinate : UV-Absorption

mit einer nahezu statistischen Verteilung der Molekulargewichte. Die Kurve weist eine geringe Asymmetrie auf, da der Abfall vom Maximum zur niedermolekularen Seite eine Schulter aufweist. Die Analyse der Kurve durch Eichung zeigt, daß hier diverse homologe Oligomere angefangen vom Polymerisationsgrad P = 2 bis hin

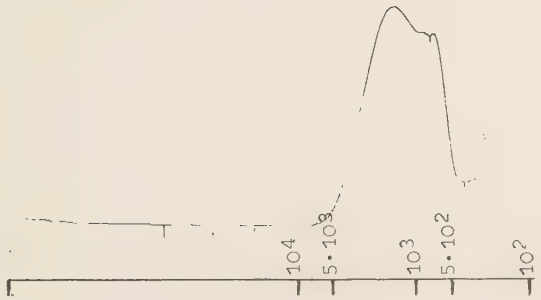
zu Molekulargewichten von nahezu 10^4 vorliegen.

Ein ähnliches Bild bietet die gelchromatographische Kurve von Oligo-{1,1-bis [4-(dimethylsiloxy)-phenyl-] -2-methyl-propan} (24) (Formel Seite 25). Auch hier finden wir eine breite Bande mit einer geringen Schulter bei einem Molekulargewicht von ca. 600. An dieser Stelle würde man den Peak für das Dimere erwarten.



Die Kurve zeigt das Chromatogramm von 24
Abszisse : Retentionszeit
Ordinate : UV-Absorption

Während also die untersuchten Molekulargewichtsverteilungen der methylsubstituierten Oligoaryloxysilane nur eine breite Bande aufweisen, bieten die Kurven der phenylsubstituierten Oligomeren ein völlig anderes Bild.



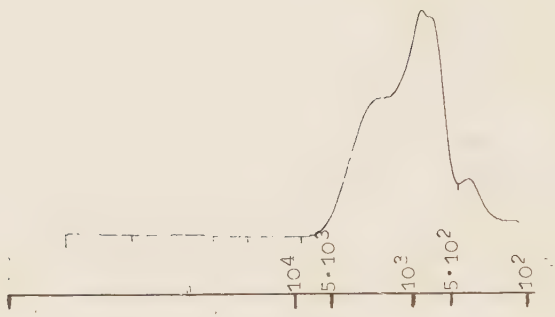
Die Kurve zeigt das Chromatogramm von 10

Abszisse : Retentionszeit

Ordinate : UV-Absorption

Deutlich zeigt die Kurve von Oligo-{2,2-bis-[4-(diphenylsiloxy)-phenyl]-propan}(10) (Formel Seite 15) neben der breiten Bande der Hauptkomponenten auf der Flanke, die zu höheren Retentionszeiten abfällt, zwei kleinere Maxima bei einem Molekulargewicht von ca. 1000. Damit ist bewiesen, daß hier ein Gemisch homologer Oligomerer vorliegt.

Auch die mittels Gelchromatographie gewonnene Verteilungskurve von Oligo-{1,4-bis-(diphenylsiloxy)-benzol} (43) (Formel Seite 38) weist drei Maxima auf. Da in der Reihe der phenylsubstituierten Oligomeren



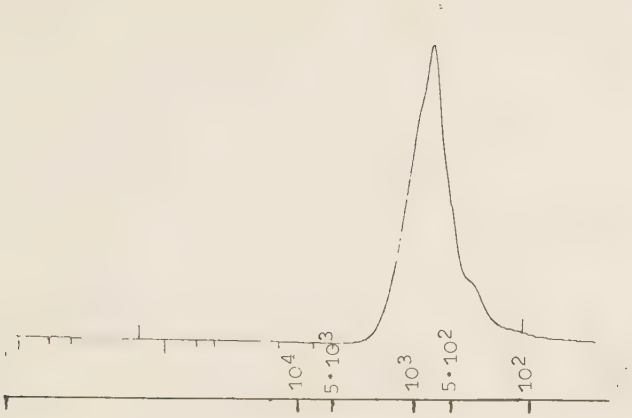
Die Kurve zeigt das Chromatogramm von 43

Abszisse : Retentionszeit

Ordinate : UV-Absorption

das Molekulargewicht wesentlich niedriger liegt als bei den methylsubstituierten Verbindungen, können die einzelnen Komponenten des Oligomerengemisches hier noch getrennt werden.

In Übereinstimmung mit der dampfdruckosmometrischen Messung weist Oligo-{2,2-bis [3,5-dimethyl-4--(diphenylsiloxy)-phenyl] -propan} (28) (Formel Seite 28) in der gelchromatographischen Verteilungskurve nur einen recht scharfen Peak auf. Dieser Befund zeigt an, daß hier nahezu ausschließlich das Dimere entstanden ist. Der Grund dafür liegt in der Absenkung der Reaktions-



Die Kurve zeigt das Chromatogramm von 28

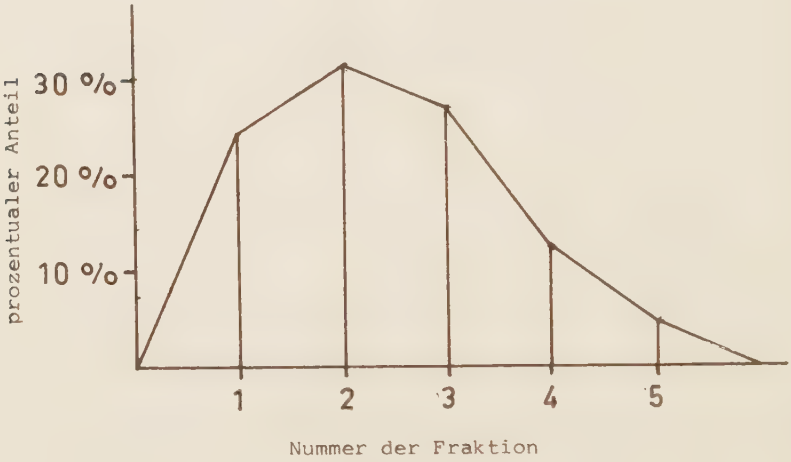
Abszisse : Retentionszeit

Ordinate : UV-Absorption

geschwindigkeit durch die sterische Hinderung infolge des großen Raumbedarfs der Methylsubstituenten in Nachbarschaft zur reagierenden Hydroxylgruppe.

Um die Komponenten dieser Oligomerengemische aufzutrennen, wurden 9 und 10 als typische Vertreter der beiden dargestellten Verbindungsgruppen ausgewählt. Zur Säulenchromatographie wurde eine Säule mit Molekularsieben (Sephadex LH 20) beschickt, die eine ähnliche Trennwirkung wie die Gelchromatographie hervorrufen. Da keine Abtrennung einzelner Komponenten erzielt werden konnte, wurde die gesamte eluierte Substanz

in fünf gleiche Fraktionen aufgeteilt, eingeengt und ausgewogen. Es resultiert eine Kurve, die in der Abszisse die Nummer der Fraktion in der Reihenfolge ihres zeitlichen Austrittes aus der Säule, also von hohem zu niedrigem Molekulargewicht und in der Ordinate den prozentualen Anteil der jeweiligen Fraktion an der Gesamtmenge enthält.



Die Kurve zeigt die Verteilung von 9 über die Fraktionen

Im Vergleich mit der Verteilungskurve, die die Gelchromatographie liefert, zeigt sich ein analoger Verlauf. Somit liefert die präparative Säulenchromatographie eine Bestätigung der Resultate der Gelchromatographie.

Der Versuch, die Komponenten des Gemisches der Oligomeren 10 über eine mit Sephadex LH 20 beschickte

Säule zu trennen, blieb ebenso erfolglos. Die Aufteilung der Eluatmenge in fünf Fraktionen ergab die folgende Massenverteilung:

Die Kurve zeigt die Verteilung von 10 über die Fraktionen

Der Vergleich der gelchromatographischen Kurve mit dem Ergebnis der Säulenchromatographie zeigt auch hier eine weitgehende Übereinstimmung.

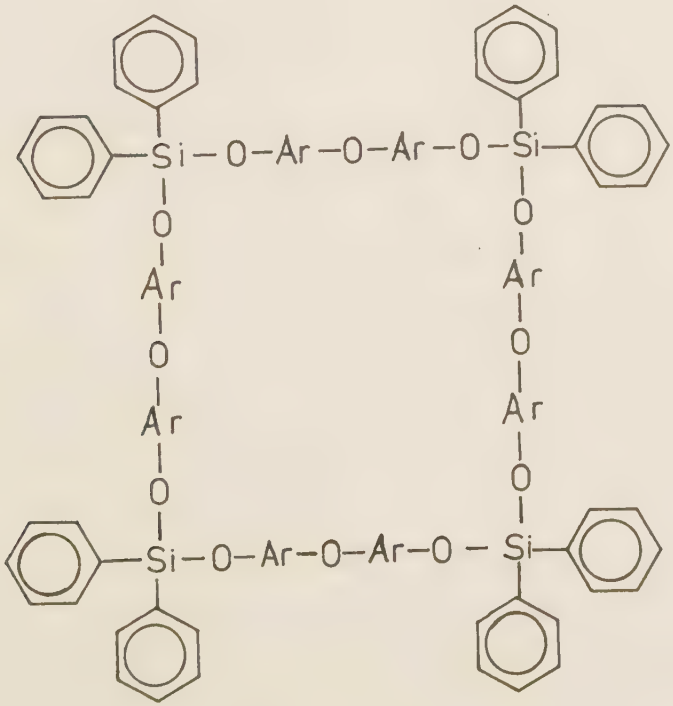
Weiterhin stellt sich die Frage, ob die entstandenen Oligoaryloxysilane ringförmige oder offenkettige Strukturen bilden. Im Falle der dimethylsubstituierten Verbindungen liegt es nahe, im IR-Spektrum auftretende sehr schwache Banden bei 3300-3550 cm^{-1} als Anzeichen für -OH bzw. $-NH_2$ Endgruppen zu interpretieren. Das wesentlich weniger empfindliche ^1H-NMR-

Spektrum wies keine Peaks auf, die auf -OH bzw.-NH_2 schließen lassen. Dies beweist die geringe Konzentration dieser Gruppen. Der Versuch einer Methylierung der Endgruppen mittels Diazomethan, um durch Vermehrung der Anzahl der Protonen in den Endgruppen diese im ^{1}H-NMR-Spektrum sichtbar zu machen, zeigte kein Resultat (siehe Exp. Teil). An eine Titration ist wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Si-O-C-Bindungen nicht zu denken. Die Annahme liegt nahe, daß neben einem überwiegenden cyclischen Anteil ein geringerer Prozentsatz linear vorliegt.

In der Reihe der diphenylsubstituierten Produkte fehlt diese Bande, obwohl sie bei dem geringeren Polymerisationsgrad wesentlich stärker sein müßte, wenn hier Endgruppen vorliegen würden. Somit ist der Schluß zulässig, daß diese Verbindungsgruppe ausschließlich in Ringform vorliegt.

2.20 Untersuchung der Komplexierungsfähigkeit

Bei der Betrachtung der Strukturformeln der cyclischen Oligomeren der diphenylsubstituierten Aryloxysilane fällt insbesondere beim Oligo-{bis[4-(diphenylsiloxy)-phenyl]-ether} (37) die große Zahl der im Ring vorhandenen Sauerstoffe in Analogie zu den Kronenethern auf.



Formel zeigt eine Oligomerkomponente (Tetrameres) von 37

Es liegt die Vermutung nahe, daß auch bei diesem makrocyclischen Polyether eine Komplexierung anorganischer Kationen möglich wäre. C.J. Pedersen[41] beschreibt die Methoden zur Auffindung von Kronenetherkomplexen mit anorganischen Salzen wie folgt:

1.) Signifikante Veränderungen in den UV-Spektren aromatischer Kronenether (Ausbildung neuer Maxima, starke Veränderung der Extinktion der Banden),

2.) Signifikante Veränderungen der Löslichkeit anorganischer Salze in Gegenwart von Kronenethern,

3.) Zwei-Phasen-Extraktion basierend auf der Veränderung der Löslichkeit der Salze (insbesondere der Pikrate),

4.) Isolation der kristallinen Komplexe.

Zur Untersuchung der Komplexierungsfähigkeit der vorliegenden Verbindungen erschien die Aufnahme der UV-Spektren am geeignetsten, um eine möglichst große Anzahl von Kationen qualitativ überprüfen zu können. Folgende Kationen wurden untersucht:
Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Mg^{++}, Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, Ag^+, Tl^+, Zn^{++}, Cd^{++}, Hg^{++}, Ni^{++}, Co^{++}, Fe^{++}, Mn^{++}, Cr^{+++}, NH_4^+ . Diese Auswahl soll einen repräsentativen Querschnitt durch das Periodensystem darstellen. Hierbei wurde die von C.J.Pedersen angegebene Reihe um verschiedene Salze der Übergangsmetalle erweitert.

Als Proben für die UV-spektroskopische Untersuchung wurden drei der dargestellten Verbindungen beispielhaft ausgewählt:

Oligo- {2,2-bis [4-(dimethylsiloxy)-phenyl] -propan} (9)

Oligo-{bis-[4-(diphenylsiloxy)-phenyl] ether} (37)

Oligo- {1,4-bis [(diphenylsiloxy)]-benzol} (43)

(Formelbilder auf den Seiten 14, 34 und 38)

Für die Interpretation der Ergebnisse ist es bedeutsam, daß eine deutliche Veränderung des Spektrums der untersuchten Verbindung in Gegenwart eines Salzes eindeutig auf eine Wechselwirkung des Salzes mit der Verbindung schließen läßt. Je nach der Stärke dieser Wechselwirkung kann ein Komplex mehr oder weniger stabil sein. Somit können auf diese Weise auch Wechselwirkungen in der Lösung erfaßt werden, deren freie Komplexe überhaupt nicht beständig sind. Der umgekehrte Schluß, das Fehlen von Veränderungen im UV-Spektrum als Fehlen von Wechselwirkungen zu interpretieren, ist nur bedingt zulässig, da nach C.J.Pedersen[41] auch Kronenetherkomplexe bekannt sind, die derartige spektrale Veränderungen nicht bewirken, obwohl diese eher eine Ausnahme darstellen.

Bei den untersuchten Spektren wurden weder Verschiebungen der ursprünglichen Maxima noch die Entstehung neuer Maxima noch eine größere Veränderung der Extinktionswerte beobachtet. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß keines der Spektren eine durch Komplexierung

zu erklärende signifikante Variation der Bandenstruktur aufwies. Die Betrachtung der räumlichen Verhältnisse im Molekülmodell zeigt beim Tetrameren von 37 einen inneren Ringdurchmesser von ca. 20 Å , der wesentlich größer ist als die Radien der genannten Ionen[42]. Zum anderen zeigt das Molekülmodell, daß im Gegensatz zur Struktur der Kronenether alle freien Elektronenpaare des Sauerstoffs aus dem Ring herausweisen , so daß eine Bindung hierüber zur Mitte des Ringes hin unmöglich erscheint. Diese Überlegungen und die UV-spektroskopische Untersuchung lassen somit eine Komplexierung anorganischer Ionen durch die dargestellten Organyl-organyloxysilane unwahrscheinlich werden.

3. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden, zu welchen Resultaten die cyclisierende Silylierung bei Systemen führt, deren Hydroxylgruppen einen größeren Abstand zueinander aufweisen. Als Silylierungsmittel wurden die Reagenzien Dichlordiphenylsilan (6) und Hexamethylcyclotrisilazan (7) angewandt.

Wenn außer den üblichen spektroskopischen Methoden andere Messungen mit dem Dampfdruckosmometer und der Gelchromatographie hinzugezogen werden, zeigt sich, daß die Reaktion im Normalfalle nicht bei der Dimerisation stehen bleibt, sondern zur Bildung von Oligomeren fortschreitet. Bei der Reihe der phenylsubstituierten Verbindungen läßt das Fehlen charakteristischer Peaks für OH-oder NH_2-Gruppen als Endgruppen auf das Vorliegen cyclischer Oligomerer schließen. In der Gruppe der methylsubstituierten Verbindungen liegen offensichtlich neben einem überwiegenden Anteil cyclischen Produktes geringe Mengen linearer Oligomerer vor.

Bei der dampfdruckosmometrischen Bestimmung der Molekulargewichte der Verbindungen 9, 10, 24, 28, 37, 43 und 49 und der gelchromatographischen Untersuchung von 9, 10, 24, 28 und 43 konnten folgende Ergebnisse gewonnen werden.

Bei der Verwendung von 7 als Silylierungsreagens entstanden Produkte dès Polymerisationsgrades 13-15, bei der Reaktion mit 6 resultierten dagegen Polymerisationsgrade von 4-5. Das sterisch gehinderte 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dimethyl-phenyl)-propan (26) (Formel Seite 27) führte bei der Umsetzung nahezu ausschließlich zum dimeren Oligo- {2,2-bis [3,5--dimethyl-4-(diphenylsiloxy)-phenyl] -propan}(28) (Formel Seite 28).

Entscheidend für den Grad der Polymerisation ist die Reaktionsgeschwindigkeit, die ihrerseits wieder durch eine Reihe von Variablen wie z.B. die Konzentration der Ausgangsprodukte, die Reaktivität der funktionellen Gruppen, wozu auch die sterische Hinderung gehört, die Reaktionstemperatur und die verwendeten Silylierungsmittel beeinflußt wird.

Am besten verlief die Cyclosilylierung bei denjenigen Bisphenolen, die in der Brücke zwischen den Aromaten eine Winkelung aufweisen und die keine elektronenziehenden Gruppen in der Brücke enthalten, weil durch diese die Löslichkeit in Benzol und Toluol verschlechtert wird. So wurden die Phenole 8, 11, 23, 32, und 48 mit 6 und 7 mit guten Ausbeuten umgesetzt.

Erschwerend wirkten elektronenziehende Gruppen, die wegen ihrer Beeinträchtigung der Löslichkeit nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzten,

sondern auch die Aufarbeitung und Reinigung problematisch werden ließen. Dennoch konnte die Cyclosilylierung der Phenole 35, 38, 44, 46 und 50 mit 6 und 7 erfolgreich durchgeführt werden.

Ein geringer Winkel in der Brücke zwischen den Aromaten oder gar ein Fehlen der Brücke begünstigte eine Polymerisation aufgrund der großen Entfernung der Hydroxylgruppen. Meist äußerte sich dies in geringen Ausbeuten, in der Entstehung von Ölen hoher Viskosität oder Bildung amorpher über 250°C schmelzender Feststoffe. Durch geschickte Wahl von Reaktionstemperatur und Lösungsmittel konnten durch cyclisierende Silylierung bei den Phenolen 14, 17, 20 und 41 mit 6 und 7 Produkte gewonnen werden, deren Strukturen aufgeklärt werden konnten.

Eine sterische Hinderung lag bei den Bisphenolen 26 und 29 vor. Die Umsetzung verlief in beiden Fällen schleppend. Durch Zusatz von Ammoniumsulfat als Katalysator und Wahl eines geeigneten Lösungsmittels ließen sie sich mit 6 und 7 mit Erfolg umsetzen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sich die cyclisierende Silylierung der untersuchten Verbindungen im Grenzbereich zwischen der zu monomeren Ringen führenden Silylierung von Dihydroxyverbindungen mit dicht beieinander liegenden Hydroxylgruppen und der Polykondensation linearer Dihydroxyverbindungen bewegt. Neben den bei der Cyclosilylierung der unter-

suchten Verbindungen immer zu einem Anteil entstehenden Dimeren liegt im Reaktionsprodukt normalerweise ein Spektrum von Oligomeren vor. Durch Variation der Reaktionsbedingungen, deren Möglichkeiten in der vorliegenden Untersuchung nur angerissen werden konnten, läßt sich der Polymerisationsgrad und somit auch die physikalischen Eigenschaften der Oligomeren innerhalb weiter Grenzen steuern. Die relativ große Beständigkeit der Substanzen gegen Luft und Wasser, sowie die leichte Zugänglichkeit läßt die Möglichkeit einer technischen oder pharmazeutischen Verwendbarkeit offen.

4. Experimenteller Teil

Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Bestimmungen wurden mit dem automatischen Schmelzpunktbestimmungsapparat FP 1 der Firma Mettler, Gießen, vorgenommen.

Die Elementaranalysen wurden teils mit dem automatischen Analysengerät Modell 240 der Firma Perkin-Elmer, teils von den Analytischen Laboratorien Elbach durchgeführt. Die Bestimmung des Siliciumgehaltes erfolgte ausschließlich in den Analytischen Laboratorien Elbach.

Die ^{1}H-NMR-Spektren wurden größtenteils mit einem 60 MHz-Spektrometer Modell EM 360 A der Firma Varian aufgenommen. Daneben wurde auch ein 60 MHz-Spektrometer Modell A-60-A der Firma Varian, sowie ein 80 MHz-Spektrometer Modell WP-80-CW der Firma Bruker verwendet. Das ^{13}C-Spektrum wurde mit einem Spektrometer Modell XL-100 der Firma Varian bei 25,2 MHz erstellt. Die Multiplizität wurde im Off-Resonanz-Spektrum ermittelt.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Gitterspektrometer Modell 521, sowie einem Spektrometer Modell 297 der Firma Perkin-Elmer. Die Spektren wurden als KBr-Preßlinge gewonnen. Die Lage der Banden ist in cm^{-1} angegeben.

Die Registrierung der UV-Spektren erfolgte mit einem Ultraviolett-Spektrophotometer Modell 137 UV der Firma Perkin-Elmer im Bereich 290-390 nm.

Die Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer Modell CH-5 der Firma Varian-MAT im Direkteinlaß vermessen. Im Massenbereich > 500 weist der Massenzähler geringe Ungenauigkeiten auf, oberhalb 1000 konnten die Massen wegen der fehlenden Markierung nur noch geschätzt werden.

Die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgte mit dem Dampfdruckosmometer der Firma Knauer. Alle Messungen wurden bei 45°C in Tetrahydrofuran durchgeführt. Zwei Kontrollmessungen erfolgten in Tetrachlorkohlenstoff.

Da eine Empfindlichkeit der silylierten Produkte gegen Wasser oder Luft nicht auszuschließen war, wurden alle Operationen in absoluten Lösungsmitteln und unter vorgetrockneter Stickstoff- oder Argonatmosphäre durchgeführt.

Durchführung der Gelchromatographie

Die Gelchromatographie wurde an einem Hochdruck-flüssigkeitschromatographen Modell M 6000 A der Firma Waters vorgenommen. Als Säule diente eine Kombination einer Styragelsäule (10^4) , Länge 30 cm , mit einer Zorbaxsäule (PSM 60), Länge 20 cm. Zur Registrierung wurde ein UV-Detektor der Firma Altex für 280 nm verwendet. Die Durchflußgeschwindigkeit betrug bei allen Proben 1 ml pro Minute. Als Lösungsmittel wurde absolutes Tetrahydrofuran der Firma E.Merck, Darmstadt verwendet. Der bei allen Chromatogrammen bei einer Retentionszeit von ca. 17.5 Minuten auftauchende kleine Peak ist auf das Lösungsmittel zurückzuführen. Der Verstärker wurde für die Messungen auf Range 0.8 eingestellt.

Die normalerweise als Eichsubstanzen benutzten geeichten Polystyrole erwiesen sich zur Erstellung einer Eichkurve für die untersuchten Verbindungen als ungeeignet, da zwischen den dampfdruckosmometrisch ermittelten Molekulargewichten $\overline{M}_n$ und den Retentionszeiten der Eichsubstanzen keine Übereinstimmung festzustellen war. Als Eichsubstanzen wurden 9 und 10 benutzt, was eine gute Korrelation der gelchromatographischen und dampfdruckosmometrischen Ergebnisse zur Folge hatte.

Durchführung der Säulenchromatographie

Die präparative Säulenchromatographie wurde auf einer Säule der Länge 100 cm mit einem Durchmesser von 4 cm und dem Füllmaterial Sephadex LH 20 der Firma Pharmacia für nichtwässrige Lösungsmittel durchgeführt. Die Fraktionierung des Eluats erfolgte in einem automatischen Fraktionensammler Modell 7000 Ultrarac der Firma LKB, Stockholm.

Als Proben wurden repräsentativ 9 und 10 ausgewählt. Die Trennungen wurden kontinuierlich über ca. 12 Stunden bei einer Tropfgeschwindigkeit von ca. 30 Tropfen pro Minute und einen Fraktionswechsel pro 150 Tropfen durchgeführt. Um festzustellen, wie sich die eluierte Substanz über die Reagenzgläser verteilte, wurde vom Inhalt jeden Glases ein Dünnschichtchromatogramm angelegt. Dafür wurden DC-Alufolien beschichtet mit Kieselgel 60 F 254 mit Fluoreszenzindikator und einer Schichtdicke von 0.2 mm der Firma E.Merck, Darmstadt verwendet. Im Licht einer UV-Lampe von 250 nm erschienen die UV-absorbierenden Flecken der untersuchten Verbindungen. Versuche auf Aluminiumoxid beschichteten Platten der Firma Merck zeigten eine rasche Zersetzung der untersuchten Substanzen. Als Lösungsmittel zur Dünnschichtchromatographie erwiesen sich bei 10 Benzol und bei 9 ein Gemisch von Essigester

und Hexan 2:3 als günstig. Zur Säulenchromatographie wurden bei 9 und 10 Benzol und bei 9 bei Wiederholung der Trennung Dioxan verwendet. Alle Lösungsmittel wurden über CaH_2 und $LiAlH_4$ getrocknet und destilliert.

Da sich bei allen Ansätzen keine deutliche Trennung von Komponenten, die dünnschichtchromatographisch hätte sichtbar werden müssen, ergab, sollte die Verteilung der Konzentration über die eluierte Lösungsmittelmenge untersucht werden. Da das Sephadex als Molekularsieb eine Retentionszeit bewirkt, die umgekehrt proportional zum Logarithmus der Molekulargewichte ist, und die einzelnen Reagenzgläser stets eine konstante Anzahl von Tropfen enthielten, steht die Substanzkonzentration in jedem Glas repräsentativ für die Konzentration in dem kurzen Zeitintervall seiner Auffüllung. Da die Menge pro Reagenzglas sehr gering ist, entschlossen wir uns, auf Kosten der Auflösung der Verteilungskurve jeweils die gleiche Anzahl Gläser zusammenzufassen, das Lösungsmittel abzuziehen und den Rückstand nach Trocknung auszuwiegen. So entstanden Verteilungskurven, die zwar nur aus 5 Punkten bestehen, aber dennoch dem Verlauf der gelchromatographischen Kurven vergleichbar sind.

Durchführung der Untersuchung zur Komplexierung

Zur Untersuchung der Komplexierungsfähigkeit wurden mit einem UV-Spektrophotometer die Veränderungen der UV-Spektren der Verbindungen 9, 37 und 43 bei Einwirkung von anorganischen Salzen untersucht.
Als Lösungsmittel wurden DMF, Acetonitril und Chloroform verwendet, die als Uvasole der Firma Merck, Darmstadt, zur Verfügung standen.
DMF geht offensichtlich selber Wechselwirkungen mit den Verbindungen ein, da sich Spektren im Laufe von Stunden in ihren Extinktionswerten völlig veränderten.
Acetonitril weist eine starke Bande im untersuchten Bereich von 190-390 nm auf. Alle untersuchten Verbindungen zeigen starke Aromatenbanden bei 240-250 nm , die hinsichtlich etwaiger Veränderungen in Frage kamen.

Zunächst wurden Stammlösungen angesetzt, die die jeweilige Verbindung in einer Konzentration enthielten, daß das UV-Spektrum aufgenommen werden konnte. Diese Konzentrationen liegen mit $5 \cdot 10^{-3}$ g etwa bei den von C.J.Pedersen empfohlenen Werten (Lit.[41]).

Zu jeweils 10 ml dieser Lösung wurde dann eine Mikrospatelspitze eines Salzes gegeben. Diese relativ große Menge löste sich in keinem Falle vollständig.

Der unlösliche Rückstand wurde abfiltriert und die klare Lösung spektroskopisch untersucht. Aufgrund der Unkenntnis der wirklich in Lösung gehenden Konzentrationen der Salze, die auf ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in den benutzten Lösungsmitteln beruht, sowie der Verdunstungseffekte beim Filtrieren kam es zu geringen Abweichungen der Absorption, die auch bei Wiederholung unter gleichen Bedingungen auftraten , also für die Untersuchung nicht von Bedeutung sind.

Als anorganische Salze wurde eine repräsentative Auswahl als Querschnitt durch das Periodensystem getroffen. Da nach C.J.Pedersen [41] die Anionen bei der Komplexierung keine Rolle spielen, wurde die Auswahl nach der Verfügbarkeit getroffen. Es kamen folgende Salze zur Anwendung:

LiBr, NaBr, KBr, RbCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $AgNO_3$, $TlNO_3$, $ZnCl_2$, $Cd(NO_3)_2$, $HgCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $FeSO_4$, $MnCl_2$, $CrCl_3$, NH_4Cl

Hierbei wurde eine von Pedersen angegebene Reihe um die Übergangsmetalle erweitert.

Darstellung von p,p'-Dihydroxydiphenylether [35]

a) Darstellung von p-Jod-anisol

26.65 g (0.27 Mol) Anisol, 34.85 g (0.27 Mol) Jod und 5 ml conc. Schwefelsäure wurden in 150 ml Ethanol gelöst. Dazu tropfte man im Verlauf einer Stunde 50 ml 30 % H_2O_2 . Während des Zutropfens wurde leicht erwärmt und kräftig gerührt. Unter diesen Bedingungen lief die Reaktion kontinuierlich ab. Nach Beendigung der Umsetzung ließ man abkühlen, versetzte mit 100 ml Wasser und etherte dreimal mit je 100 ml Ether aus. Die vereinigten Extrakte wurden mit Thiosulfatlösung und Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Anschließend zog man den Ether im Vakuum ab und kristallisierte den Rückstand aus Ethanol um. Es wurden 47.5 g (73 %) (Lit.[43,44] 80 %) weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 49°C (Lit.[43,44] 50°C) gewonnen.

b) Darstellung von Hydrochinonmonomethylether

110.11 g (1.00 Mol) Hydrochinon versetzte man unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre mit einer 10 % Lösung von 70.13 g (1.25 Mol) KOH . Nun tropfte man unter Rühren und äußerer Kühlung 126.13 g (1.00 Mol) Dimethylsulfat so lansam zu, daß die Reaktionstemperatur unter 40°C blieb. Anschließend wurde noch

30 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen machte man die Reaktionslösung durch Zugabe von 10 % KOH alkalisch und extrahierte dreimal mit je 100 ml Ether. Die vereinigten Extrakte wurden über Calziumchlorid getrocknet und der Ether i. Vak. abgezogen. Das Rohprodukt wurde über eine heizbare Vigreux-Kolonne bei 15 Torr/ 135°C (Lit.[45] Sdp.: 12 Torr / 128°C) fraktioniert. Es fielen 68.28 g (55 %) als weiße Kristalle vom Schmp. 55°C (Lit.[45] Schmp.: 56°C / 60 %) an.

c)Darstellung von p,p'-Dimethoxy-diphenylether

Eine Mischung aus 23.40 g (0.1 Mol) Jodanisol, 12.41 g (0.1 Mol) Hydrochinonmonomethylether 7.4 g KOH und etwas Kupferpulver wurden vier Stunden lang bei 200°C im Wasserstoffstrom unter Rückfluß erhitzt. Den Rückstand extrahierte man mit Eisessig und fällte das Rohprodukt mit Wasser. Durch Destillation bei 0.7 Torr über eine heizbare Vigreuxkolonne wurden 13.2 g (55 %) (Lit.[46] 65 %) farblose Kristalle vom Sdp. 150°C (Lit.[47] 0.36 Torr / 141°C) und vom Schmp. 100°C (Lit.[46] Schmp. 102°C) erhalten.

d)Darstellung von p,p'-Dihydroxydiphenylether (35)

Eine Mischung von 11.51 g (0.05 Mol) p,p'-Dimethoxydiphenylether, 30 ml conc. Bromwasserstoffsäure und 15 ml Essigsäureanhydrid wurden vier Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionslösung goß man sofort in 300 ml heißes Wasser. Beim Erkalten schieden sich 9 g (85 %) (Lit.[59,60] 93 %) des Dihydroxydiphenylethers (35) in Blättchen ab. Zur Reinigung wurde bei 150°C und 0.1 Torr sublimiert. Das Phenol wies einen Schmelzpunkt von 161°C auf (Lit.[46]: Schmp. 160°C, Lit.[47]: Schmp. 165.5°C, Lit.[48]: Schmp. 160-161°C)

Darstellung von p,p'-Dihydroxybenzophenon (38)

25.47 g (0.08 Mol) Phenolphthalein wurden in wenig wässriger KOH gelöst und mit 100 g fester KOH versetzt. Die Mischung wurde unter Rühren bei 200°C zwei Stunden lang zum Schmelzen erhitzt. Die violette Färbung verschwand nach einiger Zeit. Nach Abkühlen der Schmelze löste man in Wasser und gab Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion zu. Dabei schieden sich farblose Kristalle ab. Der kristalline Rückstand wurde abfiltriert und mit Wasser so lange

gekocht, bis der Geruch nach Benzoesäure verschwunden war. Das erhaltene Rohprodukt kristallisierte man mit Aktivkohle aus Wasser um. Eine Reinigung von Spuren von Phenolphthalein konnte durch Destillation in einer Kugelrohrdestillationsapparatur bei einer Temperatur von 250°C durchgeführt werden. Es wurden 9.8 g (57 %) (Lit.[49] max. 75 %) farblose Kristalle vom Schmp. 217°C (Lit.[50] Schmp. 206°C , Lit.[49] Schmp. 225-226°C) erhalten.

Darstellung von Hexamethylcyclotrisilazan (7)

In eine Lösung von 387.2 g (3 Mol) Dichlordimethylsilan in 2.5 l absol. Benzol wurde unter starkem Rühren über KOH getrocknetes Ammoniak eingeleitet bis keine Absorption mehr erfolgte. Das ausgefallene Ammoniumchlorid wurde unter Luftausschluß abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Das Rohprodukt wurde durch fraktionierte Destillation gereinigt. Es wurden 68.5 g (31 %) (Lit.[51] 36 %) 7 mit einem Siedepunkt von 69-71°C bei 18 Torr (Lit.[51] Sdp. 180°C/760 Torr) und einem Brechungsindex n_D^{20} 1.4451 (Lit.[51] n_D^{20} 1.4448) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Darstellung von Oligo-{2,2-bis[4-(dimethyl-siloxy)-phenyl]-propan} (9)

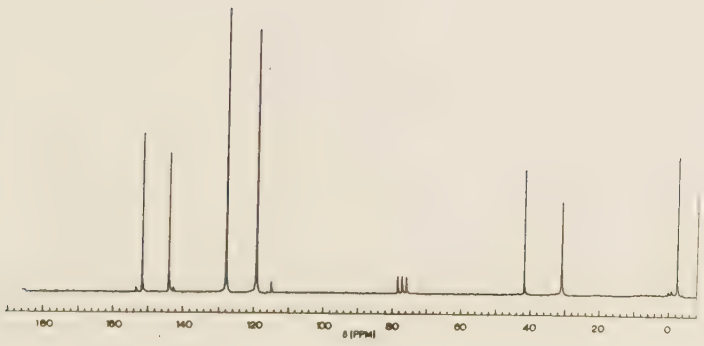
Unter einer trockenen Argonatmosphäre wurden 11.4 g (50 mMol) Bis-2,2-(4-hydroxy-phenyl)-propan (8) und 3.66 g (16 mMol) Hexamethylcyclotrisilazan (7) in 150 ml absol. Benzol acht Stunden lang bei einer Badtemperatur von 90°C erhitzt. Während der Reaktion löste sich das Phenol rückstandslos. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der viskose Rückstand in wenig absol. Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und über eine Drucknutsche filtriert. Durch Zugabe von absol. Petrolether 60/80 wurde 9 als gallertartige, lösungsmittelhaltige Masse ausgefällt. Nach Stehen über Nacht dekantierte man das klare Lösungsmittel. Beim Trocknen i. Vak. schäumte der viskose Rückstand auf und erstarrte in Blasenform. Es konnten 13.1 g (92 %) 9 vom Schmp. 66°C gewonnen werden.

Durch Erhitzen auf 100°C bei 0.01 Torr konnten Lösungsmittelreste und Spuren von Verunreinigungen entfernt werden. Dadurch stieg der Schmp. auf 70°C an. Beim Abkühlen erstarrte die Schmelze glasartig amorph und ließ sich leicht mörsern.

IR (KBr) : 3030 cm^{-1} ($C-H_{ar}$)
2960, 2870 cm^{-1} ($-CH_3$)
1605, 1505 cm^{-1} ($C=C_{Ar}$)
1270, 800 cm^{-1} ($Si(CH_3)_2$)
1015, 930 cm^{-1} (Si-O-C)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ (ppm) 0.33 (s, $Si(CH_3)_2$)
(60 MHz) 1.59 (s, $-CH_3$)
6.68-7.11 (m, H_{ar})

^{13}C-NMR ($CHCl_3$) : δ (ppm) -2.136 (q, $Si-CH_3$)
(25.2 MHz) 31.028 (q, $C-CH_3$)
41.713 (s, $=C=_{tert.}$)
118.880 (d, $C-H_{ar}$/ortho zu O)
127.606 (d, $C-H_{ar}$/meta zu O)
144.032 (s, tert. ar. C)
151.603 (s, tert. ar. C-O)



^{13}C-NMR ($CHCl_3$/DMSO): Spektrum von 8 (Lit.[52]))

δ (ppm) 30.9 (C-CH_3)
41.0 (=C=$_{tert}$)
114.7 (C-H_{ar}/ortho zu O)
127.3 (C-H_{ar}/meta zu O)
141.4 (tert. ar. C)
154.7 (tert. ar. C-O)

MS (70 eV) : m/e = 568 (26.8%, $M^{\cdot +}$)
m/e = 553 (100%, $(M-\dot{C}H_3)^+$)
m/e = 269 (27.3%, $(M-2\dot{C}H_3)^{++}$)
m/e = 209 (42.4%)

$(C_{17}H_{20}O_2Si)_n$ (284.43)$_n$

Ber.	C 71.79	H 7.09	Si 9.87
Gef.	C 72.00	H 6.93	Si 9.69

Die gleiche Reaktion wurde bei einer Badtemperatur von 130°C in Toluol durchgeführt. Das Reaktionsprodukt wurde wie oben aufgearbeitet. Es fielen 12.5 g (88 %) 9 vom Schmp. 63° C an.

Darstellung von Nitrosomethylharnstoff nach Lit.[53]

Darstellung von Diazomethan nach Lit.[54]

Umsetzung von 9 mit Diazomethan nach Lit.[55]

Es wurde 1 g 9 mit einem Überschuß Diazomethan umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde 9 unverändert zurückgewonnen.

Darstellung von Oligo-{bis[4-(dimethylsiloxy)-phenyl]-diphenyl-methan} (12)

Eine Lösung von 10.55 g (30 mMol) Bis-(4-hydroxyphenyl)-diphenyl-methan (11) mit 2.19 g (10 mMol) 7 in 150 ml absol. Benzol wurde acht Stunden lang bei einer Badtemperatur von 90°C unter Rückfluß in einer trockenen Argonatmosphäre erhitzt. Das Phenol reagierte nur teilweise und löste sich im Verlauf der Reaktion nur unvollständig. Da sich die trübe Reaktionslösung wegen der kleinen Partikelgröße des Rückstandes nicht filtrieren ließ, wurde mittels einer Zentrifuge abgetrennt. Die Ermittlung eines Schmelzpunktes des Zentrifugats von 286°C (Lit.[56]: Schmp. 290°C) zeigte, daß die Reaktion unvollständig abgelaufen war. Das Lösungsmittel der klaren Lösung wurde i.Vak. abgezogen und der viskose Rückstand in wenig absol. Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen. Dann gab man Petrolether 60/80 bis zur Fällung zu

und dekantierte nach Stehen über Nacht. Der Rückstand, der beim Trocknen i. Vak. unter Blasenbildung erstarrte und einen Schmelzpunkt von 139°C aufwies, wurde mit 8.4 g (69 %) ausgewogen.

Durch Erhitzen im Vakuum auf 150°C / 0.01 Torr/ 8 h konnte eine weitere Reinigung und Erhöhung des Schmelzpunktes auf 144°C erreicht werden.

IR (KBr) : 3080,3050, 3028, 2950 cm^{-1} (C-H_{ar})
1600, 1498 cm^{-1} (C=C_{ar})
1250, 790 cm^{-1} (Si$(CH_3)_2$)
1010, 920 cm^{-1} (Si-O-C)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ (ppm) 0.35 (s,Si$(CH_3)_2$)
(60 MHz) 6.67-7.15 (m, H_{ar})

MS (70 eV) : m/e = 816 (52.3%, $M^{\cdot+}$)
m/e = 738 (100%, $(M-C_6H_6)^{\cdot+}$)
m/e = 408 (18.2%, $M^{\cdot++}$)
m/e = 369 (9.1%, $(M-C_6H_6)^{\cdot++}$)

$(C_{27}H_{24}O_2Si)_n$ (408.58)$_n$

Ber.	C 79.37	H 5.92	Si 6.88
Gef.	C 79.48	H 6.01	Si 7.02

Bei der Durchführung der Umsetzung in Toluol bei einer Badtemperatur von 130°C löste sich das Phenol im Verlauf der Reaktion vollständig und die Lösung blieb auch nach dem Abkühlen klar. Allerdings wies sie eine Verfärbung auf, die durch Schütteln mit Aktivkohle entfernt werden konnte. Es wurden 11.2 g (91 %) amorpher Feststoff vom Schmp. 108°C erhalten.

Darstellung von Oligo- {4,4'-bis-(dimethylsiloxy)--diphenyl} (15)

Eine Lösung von 11.18 g (60 mMol) 4,4'-Dihydroxybiphenyl (14) und 4.39 g (10 mMol) 7 in 150 ml absol. Benzol wurden bei stetem Rühren unter einer trockenen Argonatmosphäre unter Rückfluß acht Stunden lang erhitzt. Es wurde keine klare Lösung erhalten. Der ungelöste Anteil (8.5 g, 76 %) wurde durch Filtrieren mittels einer Drucknutsche abgetrennt. Es handelte sich dabei um nicht umgesetztes Phenol vom Schmp. 278°C (Lit.[57]: Schmp. 282°C). Das klare Filtrat wurde im Vakuum eingeengt und der viskose Rückstand in absol. Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen. Durch Zugabe von absol. Petrolether 60/80 wurde 15 ausgefällt. Die überstehende Lösung wurde dekantiert.

Der viskose Rückstand ließ sich durch Trocknen i. Vak. nicht zum Erstarren bringen. Da sich infolgedessen das Lösungsmittel nicht vollständig abziehen ließ, konnte keine Ausbeute und kein Schmp. ermittelt werden.

Beim Erhitzen i. Vak. auf 150°C / 0.05 Torr / 8 h erstarrte die Schmelze kautschukelastisch und blieb es auch nach dem Abkühlen. Die elastische Masse löste sich in 200 ml Methylenchlorid, erstarrte jedoch nach einigen Stunden in Form eines gequollenen Gels.

Bei der Wiederholung der Reaktion in absol. Toluol bei einer Badtemperatur von 130°C verlief die Umsetzung ebenfalls unvollständig,wenngleich die Menge des zurückgewonnenen Ausgangsproduktes wesentlich vermindert war (4,4 g; 39 %). Das aufgearbeitete Reaktionsprodukt verhielt sich wie jenes aus vorstehender Reaktion.

Bei der Umsetzung von 9.3 g (50mMol) 14 mit 6.4 g (25 mMol) Dichlordimethylsilan / Triethylamin erhielt man ein amorphes Pulver von 10.4 g (86 %) und einem Schmp. von 286°C

Darstellung von Oligo-{1,4-bis[2,2-bis[4-(dimethylsiloxy)-phenyl]-isopropyl]-benzol} (18)

Eine Lösung von 27.6 g (80 mMol) Bis-2,2-(4-hydroxyphenyl)-1,4-diisopropyl-benzol (17) und 5.85 g (27 mMol) 7 in 150 ml absol. Benzol wurde bei stetem Rühren unter einer trockenen Argonatmosphäre 8 h zum Rückfluß erhitzt. Von der nach dem Abkühlen erhaltenen klaren Lösung wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand in wenig absol. Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Man gab bis zur Fällung von 18 absol. Petrolether 60/80 zu, dekantierte die überstehende Lösung ab und trocknete im Vakuum, wobei Aufschäumen eintrat. Dieser Reinigungsvorgang wurde zweimal wiederholt. Es konnten 23.42 g (72 %) vom Schmp. 85°C erhalten werden.

Beim Erhitzen dieses Produktes auf 150°C/ 0.01 Torr/ 8 h wurde eine klare Schmelze erhalten, die beim Abkühlen glasartig erstarrte. Die pulverisierte Masse wies einen Schmp. von 90°C auf.

IR (KBr) :	3080, 3050, 3030	cm^{-1}	($C-H_{ar}$)
	2960, 2870	cm^{-1}	($-CH_3$)
	1605, 1505	cm^{-1}	($C=C_{ar}$)
	1270, 800	cm^{-1}	($Si(CH_3)_2$)
	1015, 930	cm^{-1}	(Si-O-C)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) (60 MHz)	:	δ (ppm)	0.33 (s, $Si(CH_3)_2$)
			1.63 (s, $-CH_3$)
			6.77-7.23 (m, H_{ar})

MS (70 eV) :

m/e = 804 (4.9%, $M^{\bullet+}$)

m/e = 789 (9.9%, $(\dot{M}-CH_3)^+$)

m/e = 774 (0.8%, $(\dot{M}-2CH_3)^+$)

m/e = 331 (100%, $(\underline{17}-CH_3)$)

	$(C_{26}H_{30}O_2Si)_n$		(402.61)$_n$	
Ber.	C 77.57	H 7.51	Si 6.98	
Gef.	C 77.44	H 7.75	Si 6.89	

Bei der Umsetzung von 17 mit 7 in Toluol bei einer Badtemperatur von 130°C fiel ein in absol. Tetrachlorkohlenstoff teilweise unlöslicher Rückstand an. Da nur der lösliche Anteil weiter verarbeitet wurde, erhielt man 4.0 g (33%) amorphen Feststoff vom Schmp. 77°C.

Bei der Wiederholung der Darstellung wurde versucht, eine geringfügige Verfärbung der Lösung mit Aktivkohle zu beseitigen. Innerhalb weniger Minuten erstarrte die gesamte Lösung in Form eines gequollenen Gels und konnte auch durch Zugabe großer Lösungsmittelmengen nicht wieder verflüssigt werden.

Darstellung von Oligo-{bis[4-(dimethylsiloxy)-phenyl]-methan} (21)

Unter einer trockenen Argonatmosphäre wurden 12.0 g (60 mMol) Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan (20) und 4.39 g (20 mMol) 7 in 150 ml absol. Toluol bei einer Badtemperatur von 130°C 8 h unter Rückfluß erhitzt. Von der klaren Reaktionslösung wurde i. Vak. das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in wenig absol. Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen. Das Reaktionsprodukt fällte man mit absol. Petrolether 60/80 , dekantierte und trocknete im Vakuum. Der Reinigungsvorgang wurde noch einmal wiederholt. Nach einigen Tagen bei 50°C und 0.1 Torr erstarrte die Masse amorph. Es konnten 10.2 g 21 (66 %) vom Schmp. 109°C gewonnen werden.

IR (KBr) : 3090, 3060, 3030 cm^{-1} ($C-H_{ar}$)
2960, 2915 cm^{-1} ($-CH_2-$)
1610, 1510 cm^{-1} ($C=C_{ar}$)
1260, 810 cm^{-1} ($Si(CH_3)_2$)
1020, 940 cm^{-1} (Si-O-C)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ (ppm) 0.33 (s,$Si(CH_3)_2$)
(60 MHz) 3.83 (s,$-CH_2-$)
6.77-7.22 (m, H_{ar})

MS (70 eV) : m/e = 256 (3.4%, $M^{\bullet+}$)

m/e = 200 (100%, $(HO-Ø-CH_2-Ø-OH)^{\bullet+}$)

$(C_{15}H_{16}O_2Si)_n$		(256.36)$_n$	
Ber.	C 70.28	H	6.29
Gef.	C 70.59	H	6.51

Bei der Umsetzung von 20 mit 7 in Benzol bei einer Badtemperatur von 90°C wurde ein viskoses Öl erhalten, das nach langer Trockenzeit im Vakuum nicht erstarrte.

Darstellung von Oligo-{1,1-bis[4-(dimethylsiloxy)-phenyl]2-methyl-propan} (24)

Eine Lösung von 12.12 g (50 mMol) Bis-1,1-(4-hydroxyphenyl)-2-methyl-propan (23) und 3.66 g (17 mMol) 7 in 150 ml absol. Benzol wurde bei stetem Rühren unter einer trockenen Argonatmosphäre zum Rückfluß erhitzt der unlösliche Rückstand nach Beendigung der Reaktion mittels einer Drucknutsche enfernt und das klare Filtrat i. Vak. eingeengt. Nach Aufnehmen

des viskosen Rückstandes in wenig absol. Tetrachlorkohlenstoff trennte man vom unlöslichen Anteil durch Filtration und versetzte bis zur Fällung mit absol. Petrolether 60/80 . Der Reinigungsvorgang wurde einmal wiederholt und das Produkt im Vakuum getrocknet. Man erhielt 4.8 g (32 %) amorphe Substanz vom Schmp. 76°C.

Das Reaktionsprodukt wurde i. Vak. bei 150°C und 0.01 Torr 8 h erhitzt. Die klare Schmelze erstarrte in der Kälte glasartig und ließ sich zerkleinern. Der Schmelzpunkt stieg auf 89°C an.

IR (KBr) :	3090, 3060, 3030 cm^{-1}	($C-H_{ar}$)
	2960, 2870 cm^{-1}	($-CH_3$,-CH=)
	1605, 1500 cm^{-1}	($C=C_{ar}$)
	1270, 800 cm^{-1}	($Si(CH_3)_2$)
	1018, 940 cm^{-1}	(Si-O-C)

^1H-NMR ($CDCl_3$) :	δ (ppm)	0.33	(s,$Si(CH_3)_2$)
(60 MHz)		0.82	(d,$-CH_3$,J=6 Hz)
		1.95-2.68	(m, Ar-CH-Ar)
		3.28	(d, -CH=,J=10 Hz)
		6.70-7.23	(m, H_{ar})

MS (70 eV) : m/e = 562 (35.7 %)

m/e = 505 (100 %)

m/e = 226.5 (42.9%, $(M-C_3H_7)^{\bullet++}$)

m/e = 199 (96.4 %)

	$(C_{18}H_{22}O_2Si)_n$		(298.46)$_n$	
Ber.	C 72.43	H 7.43	Si 9.41	
Gef.	C 72.18	H 7.22	Si 9.62	

Die Umsetzung von 23 mit 7 in siedendem Toluol verlief vollständig. Die Reaktionslösung blieb auch nach dem Abkühlen klar. Das im Vakuum getrocknete Produkt wog 12.8 g (85 %) und wies einen Schmp. von 69°C auf.

Darstellung von Oligo-{2,2-bis[3,5-dimethyl-4--(dimethylsiloxy)-phenyl]-propan} (27)

Eine Lösung von 11.38 g (40 mMol) Bis-2,2-(3,5-dimethyl-4-hydroxy-phenyl)-propan (26) und 2.92 g (13 mMol) 7 in 150 ml absol. Benzol wurde unter

einer trockenen Argonatmosphäre 8 h zum Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen fiel ein weißer, kristalliner Niederschlag aus. Die Bestimmung des Schmelzpunktes ergab 158°C (Lit.[58]: Schmp. 158°C) Mittels einer Drucknutsche wurde abfiltriert, i. Vak. das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in wenig absol. Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen. Durch Versetzen mit Petrolether 60/80 fällte man das Reaktionsprodukt aus, dekantierte die überstehende Lösung und wiederholte den Reinigungsvorgang. Nach Trocknung im Vakuum erhielt man 8.5 g (62 %) amorphe Substanz vom Schmelzpunkt 102°C.

Durch Zugabe von 0.1 g trockenem Ammoniumsulfat zur Reaktionsmischung konnte der Verlauf der Umsetzung beschleunigt werden. Die Lösung blieb dann auch nach dem Abkühlen klar und ergab nach der Aufarbeitung 11.9 g (87 %) Festsubstanz vom Schmp. 101°C.

IR (KBr) :

3040 cm^{-1}	($C-H_{ar}$)
2980, 2940, 2870 cm^{-1}	($-CH_3$)
1595, 1485 cm^{-1}	($C=C_{ar}$)
1260, 800 cm^{-1}	($Si(CH_3)_2$)
1115, 910 cm^{-1}	(Si-O-C)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : (60 MHz)	δ (ppm)	0.28	(s, $Si(CH_3)_2$)
		1.60	(s, $-CH_3$)
		2.18	(s, $Ar-CH_3$)
		6.85	(s, H_{ar})

MS (70 eV) :	m/e = 680	(13.3%, $M^{\cdot+}$)
	m/e = 665	(13.3%, $(\dot{M}-CH_3)^+$)
	m/e = 284	(28.9%, $(Phenol)^{+\cdot}$)
	m/e = 269	(100%, $(Phenol-CH_3)^{+\cdot}$)

$(C_{21}H_{28}O_2Si)_n$ (340.54)$_n$

Ber.	C	74.07	H	8.29	Si 8.25
Gef.	C	74.02	H	8.10	Si 8.48

Bei der Durchführung der Umsetzung von 26 mit 7 in Toluol bei einer Badtemperatur von 130°C wurde das Phenol quantitativ zurückerhalten.
Die Reaktion von 26 mit Dichlordimethylsilan / Triethylamin führte nach der Aufarbeitung zu einer amorphen Festsubstanz von 9.2 g (54 %) mit einem Schmp. von 96°C.

Darstellung von Oligo-{2,2-bis[3,5-dibrom-4-(dimethylsiloxy)-phenyl]-propan} (30)

Eine Lösung von 10.86 g (20 mMol) Bis-2,2-(3,5-dibrom-4-hydroxy-phenyl)-propan (29) und 1.5 g (7 mMol) 7 in einem Gemisch von 150 ml absol. Benzol und 100 ml absol. Essigester wurde 16 h unter einer trockenen Argonatmosphäre zum Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren des beim Abkühlen ausfallenden Niederschlages wurde das klare Filtrat im Vakuum eingeengt, der viskose Rückstand in wenig absol. Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und mit absol. Petrolether 60/80 gefällt. Beim Trocknen i. Vak. erstarrte der Rückstand unter Aufschäumen. Es wurden 3.44 g (29 %) amorphe Festsubstanz vom Schmelzpunkt 127°C gewonnen.

Das Rohprodukt wurde bei 150°C und 0.01 Torr 8 h getrocknet. Die klare Schmelze erstarrte beim Abkühlen glasartig und konnte leicht zerkleinert werden. Sie wies die folgenden spektroskopischen Eigenschaften auf :

IR (KBr) :	3090, 3070, 3030 cm^{-1}	($C-H_{ar}$)
	2970, 2870 cm^{-1}	($-CH_3$)
	1535, 1475 cm^{-1}	($C=C_{ar}$)
	1260, 810 cm^{-1}	($Si(CH_3)_2$)
	1070, 930 cm^{-1}	(Si-O-C)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ (ppm) 0.60 (s, $Si(CH_3)_2$)
(60 MHz) 1.60 (s, $-CH_3$)
7.30 (s, H_{ar})

MS (70 eV) : m/e = 570 (100 %)
m/e = 470 (19.2 %)
m/e = 283 (34.6 %)
m/e = 202 (26.3 %)

$(C_{17}H_{16}O_2SiBr_4)_n$ (600.02)$_n$

Ber.	C 34.03	H 2.69
Gef.	C 33.99	H 2.73

Die gleiche Umsetzung wurde auch in Benzol, in Toluol und in Essigester durchgeführt. In Benzol bei einer Badtemperatur von 90°C verlief die Reaktion unvollständig. Der im Vakuum getrocknete Rückstand wog 0.7 g (6 %) und wies einen Schmp. von 118°C auf. Bei den beiden anderen Varianten wurden feste amorphe, in Tetrachlorkohlenstoff unlösliche Substanzen erhalten; 9.3 g (78 %) / Schmp. 291°C (Rktn. in Toluol); 9.8 g (82 %) / Zersetzung $>$ 300°C.

Darstellung von Oligo-{1,1-bis[4-(dimethylsiloxy)-phenyl]-cyclohexan} (33)

10.72 g (40 mMol) Bis-1,1-(4-hydroxy-phenyl)-cyclohexan (32) und 2.92 g (13 mMol) 7 wurden unter einer trockenen Argonatmosphäre in 150 ml absol. Benzol 8 h bei einer Badtemperatur von 90°C erhitzt. Beim Abkühlen fiel ein Niederschlag von 32 aus, der mittels einer Drucknutsche abgetrennt wurde. Das klare Filtrat engte man im Vakuum ein und nahm den viskosen Rückstand in absol. Tetrachlorkohlenstoff auf. Dann gab man absol. Petrolether 60/80 bis zur Ausfällung zu und dekantierte die überstehende Lösung. Der Reinigungsvorgang wurde noch zweimal wiederholt. Anschließend trocknete man den Rückstand im Vakuum. Man erhielt 10.8 g (83 %) amorphe Festsubstanz vom Schmp. 96°C.

Eine weitere Reinigung erfolgte durch Erhitzen bei 120°C und 0.01 Torr für 8 h . Die klare Schmelze erstarrte beim Abkühlen glasartig und konnte leicht gemörsert werden. Der Schmp. lag nun bei 98°C .

IR (KBr) : 3090, 3030 cm^{-1} (C-H_{ar})
2930, 2860 cm^{-1} (-CH_2-)
1605, 1500 cm^{-1} (C=C_{ar})
1260, 800 cm^{-1} (Si(CH_3)$_2$)
1015, 930 cm^{-1} (Si-O-C)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ (ppm) 0.33 (s,Si(CH_3)$_2$)
(60 MHz) 1.50 (s, -CH_2-)
2.18 (s, -CH_2-/neben C_{tert})
6.75-7.22 (m, H_{ar})

MS (70 eV) : m/e = 332 (18.2 %)
m/e = 269 (100 %)
m/e = 225 (90.9 %)

($C_{20}H_{24}O_2Si$)$_n$ (324.49)$_n$

Ber.	C 74.03	H 7.46	Si 8.66
Gef.	C 73.76	H 7.52	Si 8.83

Die Umsetzung von 32 mit 7 in siedendem Toluol verlief dagegen vollständig. Nach zweimaligem Umfällen wurden 11.1 g (85 %) farblose, amorphe Substanz vom Schmp. 87°C erhalten.

Versuch der Darstellung von Oligo-{bis[4-(dimethylsiloxy)-phenyl]-ether} (36)

Eine Lösung von 12.05 g (60 mMol) Bis-(4-hydroxyphenyl)-ether (35) und 4.39 g (20 mMol) 7 in 150 ml absol. Benzol wurde unter einer trockenen Argonatmosphäre 8 h bei einer Badtemperatur von 90°C erhitzt. Beim Abkühlen fiel ein kristalliner Niederschlag vom Schmelzpunkt 158°C (Schmp. 35 160°C) aus. Das Benzol wurde nach der Filtration i. Vak. abgezogen und der viskose Rückstand in wenig absol. Chloroform aufgenommen, da er in Tetrachlorkohlenstoff unlöslich war. Bis zur Ausfällung wurde Petrolether 60/80 zugegeben, die überstehende Lösung dekantiert und der Rückstand nach Wiederholung des Reinigungsvorganges i. Vak. getrocknet. Er bildete jedoch keinen Schaum und erstarrte nicht. Da sich die viskose Masse nur unvollständig trocknen ließ, konnte keine Ausbeute und kein Schmelzpunkt ermittelt werden.

Die Umsetzung von 35 mit 7 in siedendem Toluol ergab ebenfalls einen viskosen Rückstand der sich nicht weiter verarbeiten ließ.

Darstellung von Oligo- {4,4'-bis-(dimethylsiloxy)--benzophenon} (39)

10.93 g (50 mMol) 4,4'-Dihydroxy-benzophenon (38) und 3.66 g (17 mMol) 7 wurden in 150 ml absol. Benzol unter einer trockenen Argonatmosphäre 8 h zum Rückfluß erhitzt. Die trübe Reaktionslösung wurde nach Filtration i. Vak. eingeengt und der viskose Rückstand wegen seiner Unlöslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff in absol. Chloroform aufgenommen. Mit absol. Petrolether 60/80 fällte man, dekantierte und trocknete den Rückstand i. Vak. . Mit einer Ausbeute von 9.6 g (70 %) wurde eine farblose, amorphe Substanz vom Schmelzpunkt 112°C erhalten.

Nach Erhitzen auf 150°C bei 0.01 Torr für 8 h erstarrte die Schmelze beim Abkühlen glasartig. Der Schmp. stieg auf 118°C an. Die gereinigte Substanz wies die folgenden spektroskopischen Daten auf:

IR (KBr) :	3060, 3040 cm^{-1}	($C-H_{ar}$)
	1650 cm^{-1}	(=C=O)
	1600, 1500 cm^{-1}	($C=C_{ar}$)
	1275, 805 cm^{-1}	($Si(CH_3)_2$)
	1015, 920 cm^{-1}	(Si-O-C)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ (ppm) 0.47 (s, $Si(CH_3)_2$)
(60 MHz) 6.76-7.73 (m, H_{ar})

MS (70 eV) : m/e = 446 (8 %)
m/e = 280 (100 %)
m/e = 206 (68 %)

$(C_{15}H_{14}O_3Si)_n$ (270.36)$_n$

Ber.	C 66.64	H 5.22
Gef.	C 65.34	H 5.45

Die Umsetzung von 38 mit 7 in siedendem Toluol verlief ohne Unterschied zur Reaktion in Benzol. Der im Vakuum getrocknete Rückstand von 10.8 g (79 %) wies einen Schmp. von 106°C auf.

Darstellung von Oligo-{1,4-bis(dimethylsiloxy)-benzol} (42)

Unter einer trockenen Argonatmosphäre wurden 11.0 g (100 mMol) Hydrochinon (41) mit 7.31 g (33 mMol) 7 in 150 ml absol. Toluol bei einer Badtemperatur von

130°C 8 h erhitzt. Beim Abkühlen fiel ein Niederschlag vom Schmp. 168°C (Lit[60] 41 : Schmp. 173°C) aus, der mittels einer Drucknutsche abfiltriert wurde. Das klare Filtrat engte man im Vakuum ein und nahm den viskosen Rückstand in wenig absol. Tetrachlorkohlenstoff auf. Dann gab man absol. Petrolether 60/80 bis zur Ausfällung zu und dekantierte die überstehende Lösung. Nach Abziehen der Lösungsmittelreste i. Vak. bei 130°C und 0.01 Torr für 8 h wurde eine klare Schmelze von 10.2 g (61 %) erhalten, die beim Abkühlen erstarrte und einen Schmelzpunkt von 92°C aufwies.

IR (KBr) :	3040, 2960 cm^{-1}	(C-H_{ar})
	1500 cm^{-1}	(C=C_{ar})
	1260, 800 cm^{-1}	($Si(CH_3)_2$)
	1010, 930 cm^{-1}	(Si-O-C)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) :	δ (ppm)	0.32 (s,$Si(CH_3)_2$)
(60 MHz)		6.78 (s, H_{ar})

MS (70 eV) :

m/e = 830 (34.5%, $M^{\bullet+}$/Pentamer)
m/e = 664 (93.1%, $M^{\bullet+}$/Tetramer)
m/e = 498 (100%, $M^{\bullet+}$/Trimer)
m/e = 332 (20.7%, $M^{\bullet+}$/Dimer)

m/e = 317 (6.9%,$(M-CH_3)^{\bullet+}$/Dimer)

m/e = 166 (41.3%, $M^{\bullet++}$/Dimer)

$(C_8H_{10}O_2Si)_n$ (166.25)$_n$

Ber.	C	57.80	H	6.06
Gef.	C	57.37	H	6.25

Bei der Umsetzung von 41 mit 7 in Benzol bei einer Badtemperatur von 90°C wurde nach Abziehen des Lösungsmittels ein viskoses Öl erhalten, das nicht erstarrte.

Versuch der Darstellung von Oligo-{1,3-bis-(dimethylsiloxy)-5-hydroxy-benzol}

12.6 g (100 mMol) Phloroglucin (44) und 10.95 g (50 mMol) 7 in 150 ml absol. Benzol wurden unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre 8 h bei einer Badtemperatur von 90°C erhitzt. 44 löste sich nur unvollständig im Benzol. Nach einiger Zeit verfärbte sich die Reaktionslösung gelb und setzte ein gallertartiges Produkt ab. Das nicht umgesetzte Phenol verfärbte sich z. T. dunkel. Aus der filtrierten Lösung,

die neben Phloroglucin auch nicht umgesetztes 7 enthielt, war kein definiertes Reaktionsprodukt zu gewinnen.

Die Reaktion wurde analog in siedendem Toluol durchgeführt. Die Lösung verfärbte sich ebenfalls und bildete einen gelartigen Bodensatz. Die filtrierte Lösung enthielt kein Produkt.

Darstellung von Oligo- {2,2-bis [4-(dimethylsiloxy)-phenyl] -phthalid} (51)

Unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre wurden 12.7 g (40 mMol) Phenolphthalein (50) mit 2.92 g (13.3 mMol) 7 in 150 ml absol. Toluol 8 h bei einer Badtemperatur von 130°C erhitzt. 50 löste sich vollständig und die Reaktionslösung blieb nach dem Abkühlen klar. Nach Einengen i. Vak. nahm man den viskosen Rückstand in absol. Tetrachlorkohlenstoff auf, fällte mit absol. Petrolether 60/80, dekantierte die überstehende Lösung und trocknete nach Wiederholung des Reinigungsvorganges i. Vak. . Es konnte ein farbloses, amorphes Produkt vom Schmp. 152°C mit einer Ausbeute von 14.6 g (91 %) gewonnen werden.

Nach Erhitzen bei 160°C und 0.01 Torr für 8 h erstarrte die Schmelze beim Abkühlen glasartig mit einem Schmelzpunkt von 158°C.

IR (KBr) : 1760 cm^{-1} (=C=O)
1605, 1505 cm^{-1} ($C=C_{ar}$)
1250, 800 cm^{-1} ($Si(CH_3)_2$)
1015, 920 cm^{-1} (Si-O-C)

^1H-NMR ($CDCl_3$) : δ (ppm) 0.34 (s, $Si(CH_3)_2$)
(60 MHz) 6.78-8.03 (m, H_{ar})

MS (70 eV) : m/e = 748 (42.9 %, $M^{\bullet+}$)
m/e = 703 (100 %)
m/e = 660 (28.6 %)

$(C_{22}H_{18}O_4Si)_n$ $(374.47)_n$

Ber.	C	70.57	H	4.85
Gef.	C	69.95	H	5.12

Bei der Umsetzung von 50 mit 7 in siedendem Benzol wurde eine farblose, kautschukelastische Masse erhalten. Schmp. und Ausbeute konnten wegen der unvollständigen Entfernung des Lösungsmittels nicht bestimmt werden.

Darstellung von Oligo-{2,2-bis[4-(diphenylsiloxy)-phenyl]-propan} (10)

Unter einer trockenen Argonatmosphäre wurden 12.7 g (50 mMol) Dichlordiphenylsilan (6) in 60 ml absol. Benzol zu einer Lösung von 11.42 g (50 mMol) Bis-2,2-(4-hydroxy-phenyl)-propan (8) und 10.1 g (100 mMol) Triethylamin in 200 ml absol. Benzol getropft. Anschließend rührte man eine Stunde lang nach und erhitzte 3 h unter Rückfluß. Das ausgefallene Triethylaminhydrochlorid entfernte man nach dem Abkühlen mit Hilfe einer Drucknutsche unter Feuchtigkeitsausschluß. Der viskose Rückstand wurde mit wenig absol. Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und nach Filtrieren mit absol. Petrolether 60/80 bis zur

Fällung versetzt . Der Reinigungsvorgang wurde wiederholt. Nach Dekantieren und Trocknen i. Vak wog der amorphe Rückstand 17.2 g (84 %) und wies einen Schmp. von 98°C auf.

IR (KBr) : 3085, 3065, 3040 cm^{-1} ($C-H_{ar}$)
2960, 2920, 2860 cm^{-1} ($-CH_3$)
1595, 1495 cm^{-1} ($C=C_{ar}$)
1005, 930 cm^{-1} (Si-O-C)
1420, 1115 cm^{-1} ($SiPh_2$)

^{1}H-NMR (CCl_4) : δ (ppm) 1.52 (s, $-CH_3$)
(60 MHz) 6.53-7.80 (m, H_{ar})

MS (70 eV) : m/e = 816 (41.3%, $M^{\bullet+}$)
m/e = 801 (100 %, $(M-CH_3)^{\bullet+}$)
m/e = 786 (4.8%, $(M-2CH_3)^{\bullet+}$)
m/e = 393 (54.0 %, $(M-2CH_3)^{\bullet++}$)

$(C_{27}H_{24}O_2Si)_n$ (408.58)$_n$

Ber.	C 79.37	H 5.92	Si 6.87
Gef.	C 79.46	H 6.23	Si 6.69

Darstellung von Oligo- {bis [4-(diphenyl-siloxy)-phenyl] -diphenyl-methan} (13)

Eine Lösung von 10.25 g (40 mMol) 6 in 60 ml absol. Benzol wurde zu einer Lösung von 14.08 g (40mMol) Bis-(4-hydroxyphenyl)-diphenyl-methan (11) und 8.15 g (80 mMol) Triethylamin in 200 ml absol. Benzol getropft. Bei Raumtemperatur rührte man noch eine weitere Stunde und erhitzte anschließend 3 h unter Rückfluß. Das entstandene Triethylaminhydrochlorid wurde abfiltriert, die klare Lösung i. Vak. eingeengt und der viskose Rückstand in absol. Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen. Die Lösung filtrierte man, fällte mit absol. Petrolether 60/80 und wiederholte den Reinigungsvorgang noch einmal. Nach Stehen über Nacht wurde dekantiert und i. Vak. getrocknet. Das amorphe Produkt von 12.3 g (58 %) wies einen Schmp. von 149° C auf

IR (KBr) : 3080, 3065, 3048, 3023 cm^{-1} ($C-H_{ar}$)
1595, 1495 cm^{-1} ($C=C_{ar}$)
1005, 930 cm^{-1} (Si-O-C)
1420, 1104 cm^{-1} ($SiPh_2$)

^1H-NMR (d_7-DMF) (60 MHz) : δ (ppm) 6.90-7.75 (m, H_{ar})

MS (70 eV) : m/e = ca. 1064 (7.3% , $M^{\cdot+}$)

m/e = 986 (7.3%, $(M-C_6H_6)^{\cdot+}$)

m/e = 440 (39.1%)

m/e = 378 (30.4%)

m/e = 274 (100%)

m/e = 259 (46.4%)

$(C_{37}H_{28}O_2Si)_n$ (532.72)$_n$

Ber.	C 83.42	H 5.30	Si 5.27
Gef.	C 83.21	H 5.32	Si 5.11

Darstellung von Oligo-{4,4'-bis(diphenylsiloxy)-diphenyl} (16)

Unter einer trockenen Argonatmosphäre wurden 10.25 g (40 mMol) 6 in 60 ml absol. Benzol zu einer Lösung von 8.15 g (80 mMol) Triethylamin und 7.44 g (40 mMol) 4,4'-Dihydroxy-biphenyl (14) in 200 ml absol. Benzol getropft. Nach Beendigung der Reaktion rührte man eine weitere Stunde lang und erhitzte anschließend zum Rückfluß. Nach Abtrennen des Triethylaminhydrochlorids unter Argon engte man das klare Filtrat i. Vak. ein. Der viskose Rückstand wurde in wenig absol.

Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen, filtriert und mit absol. Petrolether 60/80 gefällt. Nach Stehen über Nacht wurde der Reinigungsvorgang wiederholt. Der im Vakuum unter Aufschäumen getrocknete Niederschlag von 8.2 g (56 %) wies einen Schmp. von 222°C auf.

IR (KBr) : 3062, 3040, 3025 cm^{-1} ($C-H_{ar}$)
1595, 1485 cm^{-1} ($C=C_{ar}$)
1018, 930 cm^{-1} (Si-O-C)
1420, 1102 cm^{-1} ($SiPh_2$)

^1H-NMR (d_7-DMF) : δ (ppm) 6.95-7.81 (m, H_{ar})
(60 MHz)

MS (70 eV) :
bis 380°C kein auswertbares Spektrum !

$(C_{24}H_{18}O_2Si)_n$ (366.49)$_n$

Ber.	C 78.66	H 4.95	Si 7.66
Gef.	C 78.40	H 4.95	Si 7.66

Darstellung von Oligo-{1,4-bis{2,2-bis[4-(diphenylsiloxy)-phenyl]-isopropyl}-benzol} (19)

Zu einer Lösung von 13.84 g (40 mMol) Bis-2,2-(4-hydroxyphenyl)-1,4-diisopropyl-benzol (17) und 8.15 g (80 mMol) Triethylamin in 200 ml absol. Benzol wurde unter einer trockenen Argonatmosphäre 10.25 g (40 mMol) 6 in 60 ml absol. Benzol getropft. Nach beendeter Zugabe erfolgte ein einstündiges Rühren bei Raumtemperatur und anschließend ein dreistündiges Erhitzen unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen entfernte man das entstandene Triethylaminhydrochlorid mit Hilfe einer Drucknutsche unter Feuchtigkeitsausschluß und engte das Filtrat im Vakuum ein. Der viskose Rückstand wurde zweimal in wenig absol. Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und mit absol. Petrolether 60/80 zur Ausfällung gebracht. Nach Dekantieren und Trocknen im Vakuum wurden 14.85 g (70 %) einer amorphen Substanz vom Schmelzpunkt 124°C erhalten.

IR (KBr) : 3065, 3050, 3040, 3025 cm^{-1} ($C-H_{ar}$)
2960, 2925, 2860 cm^{-1} ($-CH_3$)
1598, 1498 cm^{-1} ($C=C_{ar}$)
1003, 935 cm^{-1} (Si-O-C)
1420, 1104 cm^{-1} ($SiPh_2$)

^{1}H-NMR (d_7-DMF) : δ (ppm) 1.58 (s, $-CH_3$)
(60 MHz) 6.85-8.05 (m, H_{ar})

MS (70 eV) : m/e = ca. 1052 (17.3%, $M^{\cdot+}$)
m/e = ca. 1037 (43.3%, $(M-CH_3)^{\cdot+}$)
m/e = ca. 1022 (3.8%, $(M-2CH_3)^{\cdot+}$)
m/e = 331 (100%, $(\underline{17}-CH_3)^{\cdot+}$)

$(C_{36}H_{34}O_2Si)_n$ (526.75)$_n$

Ber.	C 82.09	H 6.51	Si 5.33
Gef.	C 81.94	H 6.62	Si 5.20

Darstellung von Oligo-{bis[4-(diphenylsiloxy)-phenyl]-methan} (22)

Man tropfte zu einer Lösung von 16.3 g (160 mMol) Triethylamin und 16.02 g (80 mMol) Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan (20) in 200 ml absol. Benzol eine Lösung von 20.50 g (80 mMol) 6 in 60 ml absol. Benzol. Nach Beendigung der Reaktion rührte man noch 1 h und erhitzte 3 h zum Rückfluß. Das beim Abkühlen ausfallende Triethylaminhydrochlorid wurde unter Argon abfil-

triert und das klare Filtrat i. Vak. eingeengt. Der viskose Rückstand wurde zweimal in wenig absol. Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen, filtriert und mit absol. Petrolether 60/80 gefällt. Nach Stehen über Nacht wurde dekantiert und im Vakuum unter Aufschäumen getrocknet. Es wurden 18.6 g (61 %) farblose, amorphe Substanz vom Schmelzpunkt 70°C erhalten.

IR (KBr) : 3065, 3045, 3020 cm^{-1} ($C-H_{ar}$)
2945, 2885 cm^{-1} ($-CH_2-$)
1632, 1498 cm^{-1} ($C=C_{ar}$)
1018, 933 cm^{-1} (Si-O-C)
1420, 1100 cm^{-1} ($SiPh_2$)

^{1}H-NMR (d_7-DMF) : δ (ppm) 3.85 (s, $-CH_2-$)
(60 MHz) 6.9-7.89 (m, H_{ar})

MS (70 eV) : m/e = 760 (1.9 %, $M^{\bullet+}$)
m/e = 380 (50.2%, $M^{\bullet++}$)
m/e = 302 (100%, $(M-2C_6H_6)^{\bullet++}$
m/e = 151 (25.4 %)

$(C_{25}H_{20}O_2Si)_n$ (380.52)$_n$

Ber.	C 78.91	H 5.30	Si 7.38
Gef.	C 79.33	H 5.27	Si 7.01

Darstellung von Oligo-{1,1-bis[4-(diphenyl-siloxy)-phenyl]-2-methyl-propan} (25)

Unter einer trockenen Argonatmosphäre wurden 12.8 g (50 mMol) 6 in 60 ml absol. Benzol zu einer Lösung von 10.1 g (100 mMol) Triethylamin und 12.25 g (50 mMol) Bis-1,1-(4-hydroxy-phenyl)-2-methyl-propan (23) in 200 ml absol. Benzol getropft. Anschließend rührte man eine weitere h bei Raumtemperatur und erhitzte 3 h unter Rückfluß. Das beim Abkühlen ausfallende Triethylaminhydrochlorid wurde unter Argon mittels einer Drucknutsche abfiltriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingeengt. Den Rückstand nahm man in wenig absol. Tetrachlorkohlenstoff auf, filtrierte, fällte mit absol. Petrolether 60/80 und wiederholte den Reinigungsvorgang ein weiteres Mal. Der im Vak. getrocknete Niederschlag wog 12.6 g (60 %) und wies einen Schmp. von 116°C auf.

IR (KBr) :	3060, 3040, 3020	cm^{-1}	($C-H_{ar}$)
	2945, 2860	cm^{-1}	($-CH=$, $-CH_3$)
	1592, 1490	cm^{-1}	($C=C_{ar}$)
	1002, 930	cm^{-1}	(Si-O-C)
	1418, 1100	cm^{-1}	($SiPh_2$)

^{1}H-NMR (d_7-DMF) : δ (ppm) 0.74 (d,-CH_3,J= 7 Hz)
(80 MHz) 2.13-2.75 (m,Ar-CH-Ar)
3.40 (d,-CH, J=11 Hz)
6.95-8.13 (m, H_{ar})

MS (70 eV) : m/e = 844 (5.4%, $M^{\cdot+}$)
m/e = 801 (100%, $(M-C_3H_7)^{\cdot+}$)
m/e = 758 (10.4%, $(M-2C_3H_7)^{\cdot+}$)
m/e = 379 (29.3%, $(M-2C_3H_7)^{\cdot++}$)

$(C_{28}H_{20}O_2Si)_n$ (422.60)$_n$

Ber.	C 79.58	H 6.20	Si 6.65
Gef.	C 79.64	H 6.30	Si 6.55

Darstellung von Oligo-{2,2-bis[3,5-dimethyl-4-(diphenylsiloxy)-phenyl]-propan (28)

Zu einer Lösung von 14.2 g (50 mMol) Bis-2,2-(3.5-dimethyl-4-hydroxy-phenyl)-propan (26) und 10.1 g (100mMol) Triethylamin in 200 ml absol. Benzol wurden 12.8 g (50 mMol) 7 in 60 ml absol. Benzol getropft. Nach beendeter Zugabe rührte man noch eine Stunde bei Raumtemperatur und drei Stunden unter Rückfluß. Das entstandene Triethylaminhydrochlorid wurde unter

Argon abfiltriert. Im Verlaufe der Reaktion verfärbte sich die Lösung gelblich. Mit Aktivkohle konnte eine Entfärbung erzielt werden. Das Lösungsmittel zog man im Vakuum ab und nahm den viskosen Rückstand in wenig absol. Tetrachlorkohlenstoff auf.[28] wurde mit Petrolether 60/80 aus der Lösung ausgefällt und der Reinigungsvorgang ein zweites Mal wiederholt. Nach Dekantieren und Trocknen im Vakuum wurden 16.7 g (72 %) einer amorphen Substanz vom Schmp. 79° C erhalten.

IR(KBr) : 3060, 3040 cm^{-1} (C-H_{ar})
2955, 2910, 2860 cm^{-1} (-CH_3)
1580, 1470 cm^{-1} (C=C_{ar})
940 cm^{-1} (Si-O-C)
1418, 1105 cm^{-1} ($SiPh_2$)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) (60 MHz) : δ (ppm) 1.55 (d,-CH_3,J= 3 Hz)
2.13 (d,Ar-CH_3,J= 6 Hz)
6.50-7.75 (m, H_{ar})

MS (70 eV) : m/e = 928 (19.1%, $M^{\cdot+}$)
m/e = 913 (29.8%, $(M-CH_3)^{\cdot+}$)
m/e = 898 (2.1%, $(M-2CH_3)^{\cdot+}$)
m/e = 577 (100%)
m/e = 217 (30.6 %)
m/e = 207 (20.4 %)

$(C_{31}H_{32}O_2Si)_n$ (464.68)$_n$

Ber.	C 80.13	H 6.94
Gef.	C 79.86	H 7.09

Darstellung von Oligo-{2,2-bis[3,5-dibrom-4-(diphenylsiloxy)-phenyl]-propan (31)

Unter einer trockenen Argonatmosphäre wurden 7.70 g (30 mMol) 6 in 60 ml absol. Benzol zu einer Lösung von 6.05 g (60 mMol) Triethylamin und 16.3 g (30 mMol) Bis-2,2-(3,5-dibrom-4-hydroxy-phenyl)-propan (29) in 200 ml absol. Benzol getropft. Anschließend wurde eine weitere h gerührt und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Bei der Reaktion verfärbte sich die Lösung gelblich, konnte jedoch durch Schütteln mit Aktivkohle entfärbt werden . Das beim Abkühlen ausfallende Triethylamin-hydrochlorid wurde unter Argon mittels einer Druck-nutsche abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingeengt. Der Rückstand wurde zweimal in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, filtriert und mit Petrolether 60/80 gefällt. Nach Stehen über Nacht wurde dekantiert. Der i. Vak. getrocknete Rückstand wog 18.6 g (86 %) und wies einen Schmp. von 182°C auf.

IR (KBr) : 3065, 3040 cm^{-1} (C-H_{ar})
2960, 2922, 2860 cm^{-1} (-CH_3)
1580, 1520 cm^{-1} (C=C_{ar})
1055, 920 cm^{-1} (Si-O-C)
1418, 1103 cm^{-1} ($SiPh_2$)

^{1}H-NMR (d_7-DMF) : δ (ppm) 1.64 (d, -CH_3, J= 3 Hz)
(60 MHz) 7.23-8.10 (m , H_{ar})

MS (70 eV) : m/e = 724 (100%, $M^{\bullet++}$)

$(C_{27}H_{20}O_2SiBr_4)_n$ (774.16)$_n$

Ber.	C 44.78	H 2.78
Gef.	C 44.72	H 2.87

Darstellung von Oligo- {1,1-bis [4-(diphenyl-siloxy)-phenyl] -cyclohexan } (34)

Zu einer Lösung von 10.1 g (100 mMol) Triethylamin und 13.4 g (50 mMol) Bis-1,1-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan (32) in 200 ml absol. Benzol tropfte man unter einer trockenen Argonatmosphäre 12.8 g (50 mMol)

6 in 60 ml absol. Benzol . Nach Beendigung des Zutropfens wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und 3 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung fiel das entstandene Triethylaminhydrochlorid aus. Es wurde mittels einer Drucknutsche abfiltriert und das Benzol i. Vak. abgezogen. Den viskosen Rückstand löste man zweimal in wenig absol. Tetrachlorkohlenstoff, filtrierte und fällte mit absol. Petrolether 60/80. Nach Stehen über Nacht wurde dekantiert und der Niederschlag im Vakuum getrocknet. Die unter Aufschäumen erstarrende farblose, amorphe Substanz von 16.2 g (72 %) wies einen Schmp. von 136°C auf.

IR (KBr) :	3060, 3040	cm^{-1}	($C-H_{ar}$)
	2920, 2850	cm^{-1}	($-CH_2-$)
	1590, 1490	cm^{-1}	($C=C_{ar}$)
	1000, 930	cm^{-1}	(Si-O-C)
	1418, 1100	cm^{-1}	($SiPh_2$)

^1H-NMR (d_7-DMF) :	δ (ppm)	1.43	(s, $-CH_2-/C_{3,4,5}$)
(80 MHz)		2.15	(s, $-CH_2-/C_{2,6}$)
	6.85-8.05		(m, H_{ar})

MS (70 eV) : m/e = 896 (100%, $M^{\bullet+}$)

m/e = 852 (30.4%, $(M-C_3H_8)^{\bullet+}$)

m/e = 826 (9.6%)

m/e = 773 (11.3%)

m/e = 448 (4.6% , $M^{\bullet++}$)

$(C_{30}H_{28}O_2Si)_n$ (448.64)$_n$

Ber.	C 80.32	H 6.29	Si 6.26
Gef.	C 80.12	H 6.34	Si 6.11

Darstellung von Oligo-{bis[4-(diphenyl-siloxy)-phenyl]-ether} (37)

Unter einer trockenen Argonatmosphäre wurden 12.8 g (50 mMol) 6 in 60 ml absol. Benzol zu einer Lösung von 10.10 g (100 mMol) Triethylamin und 10.21 g (50 mMol) Bis(4-hydroxy-phenyl)-ether (35) in 200 ml absol. Benzol getropft. Nach Beendigung der Reaktion wurde 1 h bei Raumtemperatur und anschließend 3 h unter Rückfluß gerührt. Das entstandene Triethylamin-hydrochlorid filtrierte man unter Argon ab und zog das Benzol i. Vak. ab. Der Rückstand wurde in absol. Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen , filtriert und

mit absol. Petrolether 60/80 gefällt. Der Reinigungsvorgang wurde noch einmal wiederholt und die überstehende Lösung nach Stehen über Nacht dekantiert. Der unter Aufschäumen im Vakuum getrocknete Rückstand von 11.9 g (62 %) wies einen Schmelzpunkt von 102°C auf.

IR (KBr) : 3060, 3035, 3020 cm^{-1} ($C-H_{ar}$)
1580, 1480 cm^{-1} ($C=C_{ar}$)
1250 cm^{-1} (Ar-O-Ar)
1000, 928 cm^{-1} (Si-O-C)
1419, 1105 cm^{-1} ($SiPh_2$)

^{1}H-NMR (d_7-DMF) : δ (ppm) 6.75-8.20 (m, H_{ar})
(80 MHz)

MS (70 eV) : m/e = 764 (100%, $M^{\bullet+}$)
m/e = 634 (43.8 %)
m/e = 382 (25.0%, $M^{\bullet++}$)
m/e = 217 (75.1 %)

$(C_{24}H_{18}O_3Si)_n$ (382.49)$_n$

Ber.	C 75.37	H 4.75	Si 7.34
Gef.	C 75.25	H 4.84	Si 7.42

Darstellung von Oligo-{4,4'-bis(diphenylsiloxy)-benzophenon (40)}

Man tropfte zu einer Lösung von 10.1 g (100 mMol) Triethylamin und 10.7 g (50 mMol) 4,4'-Dihydroxybenzophenon (38) in 200 ml absol. Benzol 12.8 g (50 mMol) 6 in 60 ml absol. Benzol. Nach Beendigung des Zutropfens ließ man die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur 1 h und dann 3 h unter Rückfluß rühren. Das entstandene Triethylaminhydrochlorid filtrierte man nach dem Abkühlen mittels einer Drucknutsche ab und zog das Benzol i. Vak. ab. Der viskose Rückstand löste sich weder in absol. Tetrachlorkohlenstoff noch in absol. Diethylether. Er wurde in absol. Chloroform aufgenommen, mit absol. Petrolether 60/80 gefällt und der Reinigungsvorgang ein zweites Mal wiederholt. Der im Vakuum unter Aufschäumen getrocknete Niederschlag wog 14.3 g (73 %) und wies einen Schmp. von 154°C auf.

IR (KBr) : 3060, 3045, 3003 cm^{-1} ($C-H_{ar}$)
1640 cm^{-1} (C=O)
1585, 1490 cm^{-1} ($C=C_{ar}$)
1002, 905 cm^{-1} (Si-O-C)
1400, 1102 cm^{-1} ($SiPh_2$)

^{1}H-NMR (d_7-DMF) : δ (ppm) 7.05-8.40 (m, H_{ar})
(60 MHz)

MS (70 eV) : m/e = 788 (100%, $M^{\cdot+}$)
m/e = 710 (8.4%, $(M-C_6H_6)^{\cdot+}$)
m/e = 394 (3.7%, $M^{\cdot++}$)
m/e = 288 (16.8 %)

$(C_{25}H_{18}O_3Si)_n$ (394.50)$_n$

Ber.	C 76.12	H 4.60
Gef.	C 76.06	H 4.74

Darstellung von Oligo-{1,3-bis(diphenylsiloxy)-benzol} (43)

Unter einer trockenen Argonatmosphäre wurden 25.6 g (100 mMol) **6** in 120 ml absol. Benzol zu einer Lösung von 11.0 g (100 mMol) Hydrochinon (41) und 20.2 g (200 mMol) Triethylamin in 400 ml absol. Benzol getropft. Anschließend wurde eine weitere h gerührt und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Das beim Abkühlen ausfallende Triethylaminhydrochlorid saugte man unter Feuchtigkeitsausschluß mittels einer Drucknutsche ab und engte das klare Filtrat i. Vak ein. Der viskose

Rückstand wurde mit wenig absol. Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen, die Lösung bis zur Fällung mit absol. Petrolether 60/80 versetzt und der Reinigungsvorgang ein weiteres Mal wiederholt. Nach Dekantieren und Trocknen wurden 8.5 g (29 %) farblose, amorphe Substanz von Schmp. 130°C erhalten.

IR (KBr) : 3065, 3040, 2995 cm^{-1} ($C-H_{ar}$)
1583, 1490 cm^{-1} ($C=C_{ar}$)
1002, 940 cm^{-1} (Si-O-C)
1420, 1105 cm^{-1} ($SiPh_2$)

^{1}H-NMR (d_7-DMF) (60 MHz) : δ (ppm) 6.72-7.95 (m, H_{ar})

MS (70 eV) : m/e = 430 (3.0 %)
m/e = 405 (7.5 %)
m/e = 281 (22.4 %)
m/e = 272 (35.8 %)
m/e = 222 (100 %)

$(C_{18}H_{14}O_2Si)_n$ (290.39)$_n$

Ber.	C 74.45	H 4.86	Si 9.67
Gef.	C 74.31	H 5.01	Si 9.72

Darstellung von Oligo-{1,3-bis(diphenyl-siloxy)-5-hydroxy-benzol} (45)

Zu einer Lösung von 12.6 g (100 mMol) Phloroglucin (44) und 30.3 g (300 mMol) Triethylamin in 200 ml absol. Benzol tropfte man 38.4 g (150 mMol) 6 in 100 ml absol. Benzol. Nach Beendigung der Reaktion wurde 1 h bei Raumtemperatur und 3 h unter Rückfluß gerührt. Das ausfallende Triethylaminhydrochlorid wurde mittels einer Drucknutsche abfiltriert und das klare Filtrat unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand, der sich nur schlecht in absol. Tetrachlorkohlenstoff löste, wurde in absol. Diethylether aufgenommen, filtriert und mit absol. Petrolether 60/80 gefällt. Der Reinigungsvorgang wurde noch einmal wiederholt. Dekantieren und Trocknen bei 75°C und 0.01 Torr ergaben 10.3 g (26 %) einer farblosen, amorphen Festsubstanz vom Schmp. 73°C.

IR (KBr) :	3500	(- OH)
	3070, 3050, 3000 cm^{-1}	(C-H_{ar})
	1590, 1488 cm^{-1}	(C=C_{ar})
	998, 845 cm^{-1}	(Si-O-C)
	1428, 1125 cm^{-1}	($SiPh_2$)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ (ppm) 6.03 (s, -OH)
(60 MHz) 6.80-7.70 (m, H_{ar})

MS (70 eV) : m/e = 439 (19.2 %)
m/e = 414 (23.1 %)
m/e = 337 (46.2 %)
m/e = 259 (100 %)

$(C_{18}H_{14}O_3Si)_n$ (306.39)$_n$

Ber.	C 70.56	H 4.61
Gef.	C 71.01	H 5.31

Darstellung von Oligo-{bis[4-(Si,Si-diphenyl-siloxy)-phenyl]-sulfon} (47)

Unter einer trockenen Argonatmosphäre wurden 10.25 g (40 mMol) 7 in 100 ml absol. Benzol zu einer Lösung von 10.01 g (40 mMol) 4,4'-Sulfonyldiphenol (46) und 8.15 g (80 mMol) Triethylamin in 200 ml absol. Benzol getropft. Anschließend wurde eine weitere h gerührt und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen

filtrierte man das entstandene Triethylaminhydrochlorid ab und engte die Lösung i. Vak. ein. Der viskose Rückstand löste sich nicht in absol. Tetrachlorkohlenstoff oder in absol. Diethylether jedoch in absol. Chloroform und in absol. Tetrahydrofuran. Er wurde zweimal in wenig absol. Chloroform aufgenommen, filtriert und mit Petrolether 60/80 gefällt. Nach Dekantieren und Trocknen im Vakuum bei 150°C und 0.01 Torr ergaben sich 9.5 g (55 %) farblose, amorphe Substanz vom Schmelzpunkt 134°C. Beim Trocknen konnte eine farblose Substanz vom Schmelzpunkt 254°C sublimiert werden (Lit.[59] Schmp. Triethylaminhydrochlorid : 260°C) .

IR (KBr) : 3090, 3070, 3045, 3000 cm^{-1} ($C-H_{ar}$)
1590, 1490 cm^{-1} ($C=C_{ar}$)
1000, 920 cm^{-1} (Si-O-C)
1410, 1105 cm^{-1} ($SiPh_2$)
1320 cm^{-1} ($-SO_2-$)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) (60 MHz) : δ (ppm) 6.48-7.88 (m, H_{ar})

MS (70 eV) : m/e = 595 (4.8 %)
m/e = 332 (43.5 %)
m/e = 303 (51.6 %)
m/e = 259 (100 %)

$(C_{24}H_{18}O_4SiS)_n$ (430.56)$_n$

Ber.	C 66.95	H 4.21
Gef.	C 66.38	H 4.26

Darstellung von Oligo-{bis[4-(diphenylsiloxy)-phenyl]-thioether} (49)

Zu einer Lösung von 10.91 g (50 mMol) 4,4'-Thiodiphenol (48) und 10.1 g (100 mMol) Triethylamin in 200 ml absol. Benzol tropfte man 12.7 g (50 mMol) 6 in 100 ml absol. Benzol unter einer trockenen Argonatmosphäre zu. Nach Beendigung der Reaktion wurde 1 h bei Raumtemperatur und 3 h unter Rückfluß gerührt. Das beim Abkühlen ausfallende Triethylaminhydrochlorid filtrierte man mittels einer Drucknutsche ab und engte das klare Filtrat unter vermindertem Druck ein. Der viskose Rückstand wurde zweimal in absol. Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen, filtriert und mit Petrolether 60/80 gefällt. Nach Dekantieren erfolgte die Trocknung bei 150°C und 0.01 Torr. Die farblose Schmelze von 14.3 g (72 %) erstarrte beim Abkühlen glasartig und konnte leicht pulverisiert werden. Die farblose, amorphe Substanz wies einen Schmp. von 119°C auf.

IR (KBr) : 3070, 3050, 3030 cm^{-1} ($C-H_{ar}$)
1590, 1488 cm^{-1} ($C=C_{ar}$)
1000, 942 cm^{-1} (Si-O-C)
1402, 1115 cm^{-1} ($SiPh_2$)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ (ppm) 6.58-7.97 (m, H_{ar})
(60 MHz)

MS (70 eV) : m/e = 258 (7.3 %)
m/e = 216 (100 %)
m/e = 197 (18.0 %)

$(C_{24}H_{18}O_2SiS)_n$ (398.56)$_n$

Ber.	C 72.32	H 4.55	Si 7.05
Gef.	C 72.10	H 4.68	Si 7.01

Darstellung von Oligo-{2,2-bis[4-(Si,Si-diphenyl-siloxy)-phenyl]-phthalid} (52)

Unter einer trockenen Argonatmosphäre tropfte man 10.25 g (40 mMol) 7 in 100 ml absol. Benzol zu einer Lösung von 12.7 g (40 mMol) Phenolphthalein (50) und 8.15 g (80 mMol) Triethylamin in 200 ml absol.

Benzol. Anschließend wurde eine weitere h gerührt und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Das beim Abkühlen der Reaktionslösung ausfallende Triethylaminhydrochlorid filtrierte man unter Feuchtigkeitsausschluß ab und zog das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der viskose Rückstand löste sich nicht in absol. Tetrachlorkohlenstoff und absol. Diethylether. Er wurde zweimal in absol. Chloroform aufgenommen, filtriert und durch Zugabe von absol. Petrolether 60/80 ausgefällt. Nach Stehen über Nacht wurde die überstehende Lösung dekantiert. Bei der Trocknung bei 170°C und 0.01 Torr erfolgte die Sublimation eines farblosen Stoffes vom Schmp. 255°C, der als Triethylaminhydrochlorid (Lit.[59] Schmp. 260°C) identifiziert wurde. Die beim Abkühlen glasartig erstarrende Schmelze von 16.8 g (84 %) wies einen Schmp. von 164°C auf.

IR (KBr) : 3060, 3040, 3020, 3000 cm^{-1} ($C-H_{ar}$)
1760 cm^{-1} (C=O)
1604, 1500 cm^{-1} ($C=C_{ar}$)
1015, 950 cm^{-1} (Si-O-C)
1410, 1100 cm^{-1} ($SiPh_2$)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ (ppm) 6.65-7.95 (m, H_{ar})
(60 MHz)

MS (70 eV)

m/e = 448 (100%, $M^{\bullet+}$)

m/e = 327 (46.6 %)

m/e = 274 (72.7 %)

m/e = 224 (45.5 %)

$(C_{32}H_{22}O_4Si)_n$ (448.62)$_n$

Ber.	C 77.08	H 4.45
Gef..	C 77.21	H 4.67

5. Literaturverzeichnis

1) C.Friedel und J.M.Crafts, Liebigs Ann. Chem., 136, 203 (1865)

2) C.Friedel und A.Ladenburg, Liebigs Ann. Chem., 127, 31 (1863)

3) A.Ladenburg, Liebigs Ann. Chem., 164, 300 (1872)

4) F.S. Kipping und L.Lloyd, J. Chem. Soc., (London), 79, 449 (1901)

5) W.Dilthey, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 38, 4132 (1905)

6) A.G.Brook, J.W.Harris, J.Lennon und M.El Sheikh, J.Am.Chem.Soc., 101, 83 (1979)

7) G.Märkl und P.Hofmeister, Angew. Chem., 91, 863 (1979)

8) M.Ebelmen, J.Prakt. Chem., 33, 417 (1844)

9) C.Friedel und J.M.Crafts, Bull. Soc. Chim. France, 1863, 238

10) C.Friedel und J.M.Crafts, Ann. Chim. Phys., Ser. 4, 9, 5 (1866)

11) W.J.Patnode, General Electric, US Pat. 2306222 (1940); CA 37, 3272^{6} (1943)

12) H.Stamm, H.Arens und Th.Goldschmidt, DBP 857188 (1950); CA 52, 7730i (1958)

13) W.S. Kather und T.Wiener, Hodges Research, US Pat. 2711418 (1950); CA 49, 15125b (1955)

14) H.G.Brod und O.Schweizer, DEGUSSA, DBP 1035358 (1955); CA 54, 17958c (1960)

15) W.Noll(Ed.), "Chemie und Technologie der Silicone", S. 460 ff, 2.Aufl.,Verlag Chemie Weinheim 1968

16) J.Hussong, Medizinische, 42, 1477 (1955)

17) R.R.Suskind, Arch. Ind. Hyg. And Occupat. Med. 9, 101 (1954)

18) J.D.B.Mc Dougall, Nature (London), 172, 124 (1953)

19) H.Järnecke, Dtsch. Med. Wschr., 80, 755 (1955)

20) R.R. de Nicola, J.Urology, 63, 168 (1950)

21) F.Leiss und K.H.Peter, Arzneimittelforsch., 4, 614 (1954)

22) M.G.Voronkov, G.I.Zelchan und E.J.Lukevits, "Silicium und Leben", Akademie Verlag, Leipzig 1975

23) E.J.Underwood, "Trace Elements In Human And Animal Nutrition", 3rd. Edition, Academic Press, New York 1972; CA 75, 60764

24) R.Tacke und U.Wannagat / M.G.Voronkov, "Topics in Current Chemistry / Syntheses and Properties of Bioactive Organo-Silicon-Compounds / Biological Activity of Silatranes ", Vol. 84, Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1980

25) L.Birkofer und O.Stuhl, J. Organomet. Chem. 187, 21 (1980)

26) L.Birkofer und O.Stuhl, J. Organomet. Chem., 177, C16 (1979)

27) L.Birkofer, W.Grüner und O.Stuhl, J.Organomet. Chem., 194,159 (1980)

28) H.Krimm und H.Schnell, DBP 1136114 (1962), CA 59, 11732g (1966)

29) B.Philipp und G.Reinisch, "Grundlagen der Makromolekularen Chemie", Akademie Verlag Berlin 1976

30) L.Birkofer und O.Stuhl, "Topics in Current Chemistry / Silylated Synthons,Facile Organic Reagents of Great Applicability", Vol. 88 , Springer Verlag Berlin Heidelberg 1980

31) L.Birkofer und A.Ritter in W.Först (Ed.) "Neuere Methoden der präparativen organ. Chemie", Vol. V, S. 185, Verlag Chemie Weinheim 1967

32) J.F.Klebe, Acc. Chem. Res., 3, 299 (1970)

33) S.W.Kantor, J. Amer. Chem. Soc., 75 2712 (1953)

34) M.G.Voronkov und Yu.P.Romadan, Khim. Geterosikl. Soedin. Sb., 1966, 879; Chem. Heterocycl. Compd. (Engl. Transl.) 1966, 671 ; CA 67, 32775 (1967)

35) M.G.Voronkov, Zh. Obshch. Khim., 29, 907 (1959); J.Gen.Chem. USSR (Engl. Transl.), 29 890 (1959); CA 54, 1267h (1960)

36) W.Noll (Ed.), Ref. 15, Seite 551 ff

37) B.A.Orkin, Socony Vacuum Oil, US Pat. 2701803 (1948); CA 49, 7236i (1955)

38) E.de Fano und H.J.Sternheim,J.B.Pierce Foundation, Fr. Pat. 1082863 (1952); U.K. Pat. 738339 (1955); Chem. Zentr. Bl. 128, 1769 und 14213 (1957)

39) E.de Fano und H.J.Sternheim, J.B.Pierce Foundation, US Pat. 2818389 (1954); CA 52, 140341 (1958)

40) K.A.Adrianov, A.V.Verlamov, L.M.Khananashvili und N.S.Rubina, Zh. Obshch. Khim., 40, Nr. 3,611 (1970); J. Gen. Chem. USSR, 40, 582 (1970)

41) R.M.Izatt und J.J.Christensen (Ed.), "Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds", Academic Press New York 1978

42) Hollemann-Wiberg, " Lehrbuch der Anorganischen Chemie", S. 94, Walter de Gruyter, Berlin 1971

43) Weygand-Hilgetag,"Organisch Chemische Experimentierkunst", Seite 169, 3.Aufl., Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1970

44) L.Lurd, Australian J. Sci. Research, 2A,595 (1949)

45) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, S. 224, 12. Aufl., Berlin 1973

46) M.Oesterlin, Monatsh. d. Chem., 57, 31 (1931)

47) A.Lüttringhaus, Liebigs Ann. Chem., 528, 230 (1937)

48) A.Lüttringhaus und F.v.Sääf, Angew. Chem., 51, 915 (1938)

49) Th.Zincke und E.Birschel, Liebigs Ann. Chem., 362, 226 (1902)

50) A.Baeyer und J.B.Burkhardt, ibid., 202, 126 (1877)

51) S.D.Brewer und C.F.Haber, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3888 (1948)

52) W.Bremser, L.Ernst, B.Franke, R.Gerhards, A.Hardt, "Carbon-13 NMR Spektral Data ", Verlag Chemie Weinheim 1981

53) Organikum,Ref. 56, Seite 584

54) Organikum, Ref. 56, Seite 598

55) Organikum, Ref. 56, Seite 600

56) Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 6, Seite 1057, Springer Verlag Berlin 1928

57) ibid., Seite 991

58) CRC Handbook of Chemistry and Physics, R.C.Weast (Ed.), 58. Edition, CRC Press, Cleveland 1979, Seite 159

59) ibid., Seite 110

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Leonhard Birkofer,

danke ich herzlich für die wissenschaftliche Betreuung und das große Interesse, das er der vorliegenden Arbeit entgegengebracht hat. Für das mir erwiesene Wohlwollen und Vertrauen bin ich ihm besonders verpflichtet.

Herrn Prof. Dr.G . Wulff danke ich für die Ermöglichung der dampfdruckosmometrischen und gelchromatographischen Messungen in seinem Institut. Mein Dank gilt ferner Herrn Dr. N. Lichtenstein, sowie Herrn Dr. G. Falsone für die Aufnahme und Auswertung der Massenspektren. Herrn Dr. A. Steigel danke ich für die Aufnahme und Interpretation des ^{13}C-NMR-Spektrums. Der Firma Bayer AG danke ich für die Überlassung einer Reihe von Substanzen. Mein besonderer Dank gilt ferner Herrn Dr. H. Haddad für zahlreiche Diskussionen und wertvolle Ratschäge, sowie für die Aufnahme und Interpretation der ^{1}H-NMR- und IR-Spektren.

Lebenslauf

Am 20. Juni 1952 wurde ich als Sohn des Studiendirektors Dr. Egmont Grüner und seiner Ehefrau Ursula, geb. Lenig, in Solingen geboren.

1959 wurde ich eingeschult und besuchte ab 1963 das Humboldt-Gymnasium in Solingen, wo ich im Jahre 1971 die Reifeprüfung ablegte.

Anschließend leistete ich Zivildienst bis September 1972 im Zentrallabor der Städt. Krankenanstalten Solingen.

Im WS 1972/73 nahm ich an der Universität Düsseldorf das Studium der Chemie auf, wo ich im Dezember 1975 die Diplom-Vorprüfung und im November 1978 die Diplom--Hauptprüfung bestand.

Die anschließende Diplomarbeit von Dezember 1978 bis September 1979 stand ebenso wie die im Oktober 1979 begonnene Doktorarbeit unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. L.Birkofer, Institut für Organische Chemie I, der Universität Düsseldorf.

Neben der Anfertigung dieser Arbeit wurde ich mit der Stelle einer wissenschaftlichen Hilfskraft betraut.

FOTODRUCK J. MAINZ – Telefon: (02 41) 2 73 05
Neupforte 13, Nähe Markt, 5100 Aachen